

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT



Hướng dẫn thực hành

**PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG
BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP
HÓA HỌC**

NGUYỄN THỊ NHƯ MAI - ĐẶNG THỊ VĨNH HÒA

2002

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình hướng dẫn thực hành PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG bằng các phương pháp hoá học được soạn ra nhằm mục đích giúp các bạn sinh viên hiểu và nắm chắc các kiến thức lý thuyết và kỹ năng thực hành của môn hóa phân tích 2.

Hóa học vốn được xem là khoa học thực nghiệm; muốn nắm vững và phát triển các kiến thức hóa học cần phải tiến hành thí nghiệm; muốn hoàn thành tốt các thí nghiệm hóa học cần nắm vững các kỹ năng thực hành, những kỹ năng này được rèn luyện từng bước và nơi rèn luyện các kỹ năng đó chủ yếu là phòng thí nghiệm. Do đó giáo trình này được biên soạn với 8 bài thực hành và các cơ sở lý thuyết cơ bản về các phương pháp hóa học của phân tích định lượng, giúp sinh viên củng cố phần lý thuyết cơ bản của mỗi bài thực tập kết hợp với việc vận dụng quy tắc đương lượng trong tính toán kết quả. Các bài thí nghiệm đã được lựa chọn và sắp xếp nhằm giúp sinh viên rèn luyện các thao tác và kỹ năng thí nghiệm với mức độ phức tạp tăng dần, nhờ vậy sinh viên sẽ có điều kiện đạt được yêu cầu môn học thực hành này.

Xin cảm ơn các đồng nghiệp và bạn đọc đã khuyến khích động viên chúng tôi biên soạn giáo trình. Chân thành mong bạn đọc góp ý kiến xây dựng cho giáo trình hoàn thiện hơn.

Các tác giả

NỘI QUY PHÒNG THÍ NGHIỆM

Để đảm bảo an toàn và kết quả làm việc trong phòng thí nghiệm mỗi sinh viên cần phải thực hiện nghiêm túc nội quy phòng thí nghiệm.

1. Sinh viên có nhiệm vụ làm đầy đủ các bài thí nghiệm theo chương trình của bộ môn. Trước khi vào làm thí nghiệm phải chuẩn bị đầy đủ đề cương bài thí nghiệm theo yêu cầu của giáo viên.
2. Phải đến phòng thí nghiệm đúng giờ quy định. Trong giờ làm thí nghiệm, sinh viên muốn ra ngoài phòng thí nghiệm phải xin phép giáo viên. Đứng đúng chỗ thí nghiệm quy định. Kiểm tra ngay các dụng cụ, nếu thiếu hoặc hỏng thì báo ngay cho giáo viên.
3. Trong khi làm thí nghiệm phải giữ yên lặng, trật tự.
4. Phải giữ sạch sẽ trong phòng thí nghiệm. Bàn làm việc, dụng cụ, hóa chất dùng cho thí nghiệm phải sạch sẽ và sắp xếp một cách hợp lý cho công việc.
5. Nghe và thực hiện đúng các chỉ dẫn cụ thể của giáo viên về bài thực hành
6. Cần tiết kiệm hoá chất thí nghiệm, lưu ý tránh gây đổ vỡ dụng cụ hoá chất. Khi đổ vỡ dụng cụ, phải báo ngay cho giáo viên hướng dẫn.
7. Không được di chuyển hoá chất dùng chung từ chỗ này sang chỗ khác. Không được mang hóa chất dụng cụ ra khỏi phòng thí nghiệm. Không làm các thí nghiệm ngoài bài thí nghiệm.
8. Phải cẩn thận khi làm thí nghiệm. Trung thực và khách quan khi theo dõi kết quả và khi làm báo cáo thí nghiệm.
9. Chú ý rèn luyện kỹ năng thực hành phân tích định lượng: đo chính xác khối lượng và thể tích, cách nhận biết đúng điểm cuối chuẩn độ, cách bảo quản dung dịch chuẩn, kỹ thuật lọc rửa, sấy nung kết tủa..., rèn luyện kỹ năng tính toán trong phân tích định lượng.
10. Sau mỗi buổi thí nghiệm phải rửa sạch dụng cụ, lau bàn, dọn dẹp ngăn nắp chỗ làm việc và bàn giao đầy đủ lại cho nhân viên phụ trách phòng thí nghiệm.

Phần thứ 1. GIỚI THIỆU VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Phân tích định lượng tức là xác định hàm lượng của các chất cần phân tích. Để làm được việc đó có thể có nhiều phương pháp khác nhau, tùy theo yêu cầu cần phân tích (độ nhạy, độ chính xác...) và trang thiết bị hiện có mà người làm phân tích có thể lựa chọn các phương pháp khác nhau để tiến hành phân tích. Ngày nay kết quả thu được chỉ có giá trị khi đã được xử lý bằng phương pháp thống kê. Vì thế sau khi thu được kết quả phân tích, người phân tích cần phải biết xử lý các số liệu thu được để đưa ra kết quả phân tích chính xác.

I. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG:

Để phân tích định lượng có nhiều phương pháp thường được sử dụng, đó là:

1. Phương pháp hóa học:

Là dùng 1 phản ứng hóa học (tức là sử dụng 1 thuốc thử R nào đó cho phản ứng với chất cần xác định X) để chuyển cấu tử cần xác định thành 1 hợp chất mới, rồi dựa vào thể tích và nồng độ của thuốc thử R, hoặc khối lượng của hợp chất mới tạo thành ta tính được hàm lượng của chất X.

a. Phương pháp phân tích khối lượng:

Làm kết tủa chất cần xác định dưới dạng 1 hợp chất xác định, làm sạch kết tủa và đem nung đến khối lượng không đổi rồi cân. Dựa vào lượng cân để tính hàm lượng chất cần xác định.

b. Phương pháp thể tích:

Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch thuốc thử R đã phản ứng với 1 thể tích xác định chất cần xác định để tính hàm lượng chất cần xác định.

Thuộc về phương pháp thể tích có 4 phương pháp chuẩn độ chính:

- Phương pháp trung hòa
- Phương pháp chuẩn độ phức chất
- Phương pháp oxi hóa – khử
- Phương pháp tạo tủa.

Phương pháp hóa học chỉ áp dụng để phân tích những mẫu có nồng độ lớn (10^{-3} - 10^{-1} M). Phương pháp này không đòi hỏi những máy móc hiện đại nên dễ áp dụng.

2. Phương pháp vật lý:

Dùng cách khảo sát tính chất lý học đặc trưng nào đó để xác định hàm lượng của chất cần xác định. Ví dụ: đo khối lượng riêng, chiết suất hoặc dựa vào sự tương tác của vật chất với bức xạ điện từ...

3. Phương pháp hóa lý:

Dựa vào tính chất vật lý (màu sắc, độ dẫn điện...) của hợp chất hay dung dịch tạo ra sau khi có phản ứng hóa học giữa chất cần xác định X và thuốc thử R để xác định hàm lượng của chất cần xác định.

Trong phạm vi tài liệu hướng dẫn thực hành này, chỉ giới thiệu các phương pháp phân tích hóa học.

II. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH:

Việc tính kết quả phụ thuộc vào cách biểu diễn nồng độ và cách phân tích. Cách tính đơn giản nhất là dựa vào định nghĩa nồng độ và qui luật đương lượng để lập công thức tính.

Qui luật đương lượng: trong một phản ứng hóa học số đương lượng hoặc số mili đương lượng của các chất tham gia phản ứng phải bằng nhau.

Số đương lượng = $C_N \cdot V(\text{lít}) = \text{số gam/Đ}$

Số mili đương lượng = $C_N \cdot V(\text{ml}) = \text{số mg/Đ}$

1. Trường hợp chuẩn độ trực tiếp:

Giả sử để chuẩn V_0 ml dung dịch chất X phải dùng hết V_R ml dung dịch thuốc thử R có nồng độ đương lượng $C_{N,R}$. Thì nồng độ đương lượng của chất X được tính dựa vào quy luật đương lượng: $V_0 C_{N,X} = V_R C_{N,R}$

Từ đây suy ra:

$$C_{N,X} = \frac{V_R \cdot C_{N,R}}{V_0}$$

Còn số gam của chất X trong V_0 ml dung dịch sẽ là:

$$m_X = \frac{V_R \cdot C_{N,R} \cdot Đ_X}{1000}$$

Trong đó $Đ_X$ là đương lượng gam của chất X

Nếu lấy a gam mẫu chất X hòa tan thành Vml dung dịch, sau đó lấy V_0 ml dung dịch này đem chuẩn độ chất X thì hết V_R ml dung dịch thuốc thử R có nồng độ đương lượng $C_{N,R}$. Thì số gam của chất X trong Vml dung dịch cũng chính là số gam của chất X trong a gam mẫu là:

$$m_X = \frac{V_R \cdot C_{N,R} \cdot Đ_X}{1000} \cdot \frac{V}{V_0}$$

Vậy hàm lượng phần trăm của chất X trong mẫu:

Lưu ý: nếu nồng độ biểu diễn theo nồng độ phân tử thì phải chuyển sang nồng độ đương lượng rồi tính.

2. Trường hợp chuẩn độ ngược:

Thêm một thể tích chính xác và dư V_R ml dung dịch thuốc thử R có nồng độ $C_{N,R}$ vào V_0 ml dung dịch chất cần xác định X. Sau khi X tác dụng hết với thuốc thử R,

$$X\% = \frac{V_R \cdot C_{N,R} \cdot D}{1000} \cdot \frac{V}{V_0} \cdot \frac{100}{a}$$

chuẩn lượng R dư bằng một thuốc thử R' thích hợp có nồng độ $C_{N,R'}$ thì tốn $V_{R'}$ ml. Thì nồng độ đương lượng của chất X được tính từ biểu thức của định luật đương lượng:

$$C_{N,R}V_R = C_{N,X} V_0 + C_{N,R'} V_{R'}$$

Từ biểu thức này suy ra $C_{N,X}$ và từ đó tính số gam của X trong V_0 dung dịch là:

$$m_X = \frac{C_{N,R} V_R - C_{N,R'} V_{R'}}{1000} D_X$$

Nếu lấy a gam mẫu đem hòa tan thành Vml dung dịch rồi lấy V_0 ml dung dịch tiến hành chuẩn độ ngược như trên thì hàm lượng % của chất X trong a gam mẫu là:

$$X\% = \frac{C_{N,R} V_R - C_{N,R'} V_{R'}}{1000} D_X \cdot \frac{V}{V_0} \cdot \frac{100}{a}$$

Nếu trường hợp chuẩn độ theo kiểu khác hai kiểu đã nêu trên thì tùy theo điều kiện cụ thể để tính toán.

III. CÁCH ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN

1. Điều chế dung dịch chuẩn từ chất gốc:

Dung dịch chuẩn là dung dịch có nồng độ chính xác xác định. Cách thông thường để điều chế các dung dịch chuẩn là dùng các chất gốc và các ống chuẩn

Chất gốc là chất dùng để điều chế các dung dịch chuẩn. Một chất được gọi là chất gốc phải thỏa mãn các yêu cầu dưới đây:

- Chất phải tinh khiết phân tích hoặc tinh khiết hóa học.
- Thành phần hóa học phải ứng với 1 công thức xác định kể cả nước kết tinh.
- Chất gốc và dung dịch chuẩn phải bền.
- Khối lượng phân tử (nguyên tử) càng lớn càng tốt

Khi dùng chất gốc để điều chế dung dịch chuẩn: thì cần tính lượng cân chất gốc cần phải cân để khi pha thành Vml dung dịch ta được dung dịch có nồng độ C_N . Lượng cân (a gam) này được tính từ biểu thức:

$$C_N = \frac{a}{D.V} \quad \text{nếu V tính bằng ml thì : } C_N = \frac{a.1000}{D.V}$$

2. Nếu không có chất gốc thì trước hết cần phải chuẩn bị dung dịch có nồng độ gần đúng, sau đó dùng chất gốc hoặc dung dịch thích hợp để xác định lại nồng độ.

3. Một số các dung dịch chuẩn chẳng hạn các loại acid được chuẩn bị từ các ống chuẩn.

Phần thứ 2. GIỚI THIỆU CÁC BÀI THỰC TẬP

Bài 1. CÁCH SỬ DỤNG CÁC DỤNG CỤ ĐO KHỐI LƯỢNG VÀ THỂ TÍCH

Trong phân tích định lượng hóa học dù thực hiện theo phương pháp nào cũng phải tiến hành các phép đo cơ bản là đo khối lượng và đo thể tích.

I. Đo khối lượng:

1. Các loại cân chính xác

Cân là dụng cụ cơ bản để đo khối lượng.

Căn cứ vào cấu trúc của cân người ta phân loại thành cân hai đĩa và cân một đĩa.

Căn cứ lượng cân tối đa cho phép người ta phân loại thành cân kỹ thuật và cân phân tích. Cả hai loại này đều được xếp vào loại cân chính xác vì khi lượng cân không quá nhỏ thì có thể đo khối lượng với 4 chữ số có nghĩa.

Bảng dưới đây so sánh tính năng của một số loại cân chính thường dùng trong phòng phân tích định lượng:

Tính năng kỹ thuật	Cân kỹ thuật	Cân phân tích	
		macro	micro
Lượng cân tối đa	< 1000g	< 200g	<20g
Lượng cân tối thiểu để có 4 chữ số có nghĩa	> 10g	> 0,1g	> 0,1g
Giá trị một vạch chia trên thang trắc vị	0,1g/vạch	1mg/vạch	0.01mg/vạch
Độ lệch chuẩn (J)	±0,02g	±0,2g	±0,02mg

Các tính năng kỹ thuật có thể thay đổi và bổ sung thêm tùy theo các hãng sản xuất cân. Các cân chính xác nhất là cân phân tích đã qua nhiều giai đoạn cải tiến và nay đã hoàn thiện: cân nhanh chóng, tiện lợi với độ chính xác ngày càng cao. Về cơ bản, hoạt động của cân dựa trên nguyên tắc của cánh tay đòn loại một, nghĩa là điểm tựa nằm giữa các điểm tác dụng của lực và khoảng cách từ điểm tựa đến các điểm tác dụng của lực là bằng nhau.

Giả thiết muốn xác định khối lượng M_1 của vật cân ta đặt nó lên đĩa trái và đặt quả cân lên đĩa phải cho tới khi kim P ở vị trí thẳng bằng (kim trở về trạng thái ban đầu). Khối lượng quả cân là M_2 . Theo quy tắc momen lực ta có:

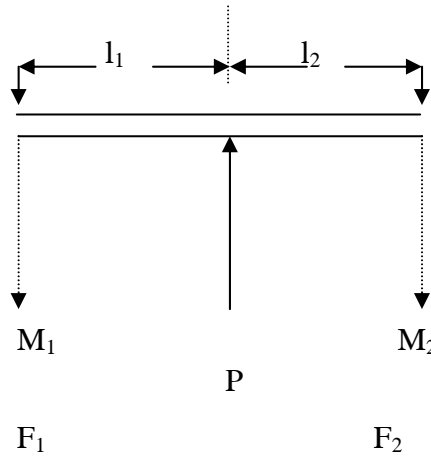
$$F_1 \cdot l_1 = F_2 \cdot l_2$$

$$M_1 \cdot g_1 \cdot l_1 = M_2 \cdot g_2 \cdot l_2$$

Ở đây, F_1, F_2 là các lực tác dụng lên vật cân và quả cân;

g_1, g_2 là các gia tốc trọng lực tương ứng.

Tại một địa điểm xác định thì $g_1 = g_2 = g$ và nếu các nửa cánh tay đòn của cân bằng nhau $l_1 = l_2$ thì $M_1 = M_2$. Như vậy, khi cân ta đã đo khối lượng là đại lượng thuộc tính của vật thể, không phụ thuộc địa điểm khi cân.



Sơ đồ tác dụng của lực lên cân

2. Các quy tắc sử dụng cân chính xác (theo hướng dẫn của cán bộ phòng thí nghiệm).

Một số quy tắc cần chú ý khi sử dụng cân phân tích:

- Phải đặt cân trong phòng riêng, cách ly hơi hóa chất ăn mòn các bộ phận của cân. Không đặt cân gần các loại nguồn nhiệt (tủ sấy, lò nung...) và tránh không cho tia mặt trời rơi thẳng vào cân. Bàn kê cân phải chắc chắn.
- Trước khi cân phải kiểm tra độ thẳng bằng của mặt cân theo giọt nước của chiếc ni-vô gắn trên sàn cân
- Khi xem cân thấy có những sai lệch gì hoặc trong khi làm việc thấy có những sai lệch gì phải báo cáo với hướng dẫn viên, tuyệt đối không được tự ý sửa cân.
- Không đặt hóa chất trực tiếp lên đĩa cân mà phải đựng trong chén cân hoặc mặt kính đồng hồ. Hóa chất lỏng dễ bay hơi hoặc hóa chất rắn dễ thăng hoa (ví dụ I_2) thì phải đặt chén cân.
- Vật cân phải cùng nhiệt độ với cân để tránh sự dẫn nở không đều của đòn cân.
- Không cân vật có khối lượng vượt lượng cân tối đa
- Luôn giữ sạch sẽ, khô, nhất là đĩa cân và sàn cân. Được phép dùng chổi lông mềm để quét đĩa cân.

II. Đo thể tích

Phép đo chính xác thể tích của các dung dịch được thực hiện nhờ các loại bình đo trong suốt bằng thủy tinh và có độ khắc.

1. Phân loại các bình đo thể tích

Để đo thể tích gần đúng (với hai chữ số có nghĩa) người ta dùng ống đong (xi lanh) với các cỡ khác nhau: 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ml.

Để đo thể tích chính xác (với 3 hay 4 chữ số có nghĩa) người ta dùng buret, pipet, bình định mức. Các bình đo này khi xuất xưởng đều có ghi thể tích chính xác ở 20⁰C kèm theo độ lệch chuẩn (J) cho phép.

Bình định mức: dùng để pha loãng chất tan đến một thể tích chính xác.

Pipet: dùng để lấy ra một thể tích chính xác của dung dịch. Chia làm hai loại: không có và có thang chia độ.

- Loại pipet không có thang chia độ, có một hoặc hai vạch mức tùy loại, có bầu phình ra ở đoạn giữa nên còn gọi là pipet bầu. Loại này dùng để lấy ra một cỡ thể tích chính xác (ví dụ 10 ml, 2 ml), thường dùng các pipet bầu sau đây: 100, 50, 25, 10, 2 ml.

* Nếu pipet chỉ có một vạch mức ở trên cùng thì ta thả cho chất lỏng chảy tự do, cuối cùng chạm đầu mút vào thành bình thời gian khoảng 4-5 giây, không thổi giọt chất lỏng còn sót lại ở gần đầu mút.

* Nếu pipet có hai vạch mức ở trên và ở dưới thì ta cho chạm đầu mút vào thành bình và chỉ lấy thể tích giữa hai vạch mức này.

Cần dùng quả bóp cao su khi lấy dung dịch vào pipet để tránh độc hại.

-Loại pipet có thang chia độ, hình trụ, dùng để lấy ra thể tích chính xác trong phạm vi một cỡ thể tích, có thang chia độ giống như buret.

Buret: Dùng để đo thể tích dung dịch tiêu hao trong quá trình chuẩn độ. Buret là ống thủy tinh hình trụ, đáy thốt lại ở đầu mút giống như pipet, có thang chia độ nhưng có khóa ở đầu mút này.

Phép đo thể tích trên buret (hoặc buret có thang chia độ): nếu thể tích đủ lớn, có thể cho số đo với bốn chữ số có nghĩa. Ví dụ: 18.25 ml (chữ số “5” ước lượng bằng mắt). Nếu thể tích sử dụng nhỏ hơn thì chỉ cho được ba hoặc hai chữ số có nghĩa. Ví dụ 3,16 ml; 0,38 ml, vì vậy để đo thể tích có độ chính xác cao ta thường pha loãng dung dịch chuẩn R thế nào để nói chung thể tích sử dụng vượt quá mức nửa thể tích của cỡ buret hoặc ít ra cũng lớn hơn 1/3 cỡ này. Thường dùng các buret sau đây:

-Loại 50 ml mỗi vạch chia ứng với 0,1 ml và chỉ cho phép ước lượng bằng mắt các giá trị thể tích chênh lệch nhau 0,03 ml. Độ lệch chuẩn cho phép là 0,050 ml.

-Loại 25 ml, mỗi vạch chia ứng với 0,1 ml nhưng khoảng cách giữa các vạch chia đủ lớn để ước lượng bằng mắt và các giá trị chênh lệch nhau 0,02 ml. Độ lệch chuẩn cho phép là 0,030 ml.

-Loại 10 ml, mỗi vạch chia ứng với 0,02 ml và có thể ước lượng bằng mắt các giá trị chênh lệch nhau 0,006 ml. Độ lệch chuẩn cho phép là 0,010 ml.

Khi đọc thể tích trên buret cần chú ý:

-Để tầm mắt ngang hàng với mặt phẳng tiếp xúc đáy viền lõm của chất lỏng nếu là chất lỏng không màu, còn nếu là chất lỏng có màu thì để tầm mắt ngang với mặt phẳng đi qua viền ranh giới giữa chất lỏng và thành bình (theo hướng dẫn của cán bộ phòng thí nghiệm).

-Nên có phương tiện phụ trợ để đọc buret (theo hướng dẫn của cán bộ phòng thí nghiệm).

-Cần đợi 30 giây sau khi kết thúc chuẩn độ mới đọc kết quả chuẩn độ để chất lỏng bám ở thành kịp chảy tới mặt chất lỏng.

2. Kiểm tra thể tích của pipet, buret, bình định mức

Các dụng cụ đo thể tích dung dịch thường làm bằng thủy tinh, nên thể tích ghi trên các dụng cụ chỉ đúng ở nhiệt độ đã ghi trên dụng cụ. Nếu đo ở nhiệt độ khác nhiệt độ ghi trên dụng cụ thì thể tích dung dịch đo được sẽ sai khác một ít. Khi đó ta phải tiến hành hiệu chỉnh lại thể tích của dụng cụ đo trong điều kiện thí nghiệm.

Cách kiểm tra và hiệu chỉnh các dụng cụ đo thể tích:

- Để kiểm tra thể tích của buret, ta rửa sạch buret, đổ vào đó nước cất hai lần đến vạch không. Chuẩn bị một cốc cân sạch, khô, có nắp đậy và cân trước khối lượng trên cân phân tích có độ chính xác 0,0001 gam. Lấy từ buret vào cốc cân 5 ml nước cất. Đậy nắp cốc cân và cân. Khối lượng của 5 ml nước cất là hiệu số khối lượng của hai lần cân (không có nước và có nước). Ghi khối lượng của 5 ml đầu. Sau đó lại làm đầy nước trong buret đến vạch 0, lại lấy vào cốc cân 10 ml nước từ buret và xác định khối lượng như lần trước. Bằng cách tương tự tiếp tục cân 15, 20, 25 v.v... đến 50 ml nước chảy ra từ buret. Đo nhiệt độ của nước. Dùng bảng tra khối lượng riêng của nước ở nhiệt độ đó, từ các số liệu đó ta sẽ tính được thể tích chính xác bằng cách lấy khối lượng nước đã cân chia cho khối lượng riêng của nó. Ví dụ với 5ml đầu ở 15⁰C cân được 5,052g, ở nhiệt độ đó khối lượng riêng của nước là 0,9979 thì số hiệu chỉnh là:

$$V_{hc} = V_{thật} - V_{ghi} = (5,052 : 0,9979) - 5,00 = +0,063 \text{ ml}$$

Bằng cách tính toán tương tự ta xác định được V_{hc} đối với các khoảng thể tích của buret. Vẽ đường biểu diễn sự phụ thuộc của V_{hc} (ghi trên trục tung) vào thể tích dung dịch trên buret (ghi trên trục hoành). Đường biểu diễn đó được gọi là đường hiệu chỉnh. Dùng đường hiệu chỉnh đó có thể xác định được hệ số hiệu chỉnh đối với những thể tích bất kỳ nhận được khi dùng buret đó để chuẩn độ.

- Dung tích của pipet cũng được kiểm tra tương tự như khi kiểm tra buret: lấy nước vào pipet đến vạch mức. Đo nhiệt độ của nước. Sau đó đổ nước trong pipet vào cốc cân đã sấy khô và biết chính xác trọng lượng, đậy nắp cốc cân và đem cân trên cân phân tích. Hiệu số giữa trọng lượng của cốc cân có nước và trọng lượng của cốc cân là trọng lượng của nước trong pipet ở nhiệt độ đã

đo. Dựa theo bảng tỷ trọng của nước ở nhiệt độ đó ta suy ra được thể tích của nước tức là thể tích thật của pipet ở nhiệt độ đang dùng .

- Dung tích của *bình định mức* cũng được hiệu chỉnh tương tự như cách hiệu chỉnh pipet.

3. Rửa và tráng bình đo

Các bình đo cần được rửa sạch các vết chất béo. Sau khi rửa bằng nước máy ta rửa bằng nước xà bông hoặc xô đa (Na_2CO_3 kỹ thuật), tráng lại bằng nước cất. Bằng cách đó, trong đại đa số trường hợp, bình đo đã coi là rửa sạch. Nếu thấy vẫn còn có chất béo thì có thể xử lý tiếp bằng một trong các dung dịch sau:

- Dung dịch manganat màu xanh (5g KMnO_4 hòa tan trong 100ml NaOH 10% đun nóng).

- Dung dịch sulfo chromic (15g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kỹ thuật hòa tan trong 100 ml nước nóng đựng trong cốc chịu nhiệt. Để nguội rồi thêm từ từ 100 ml H_2SO_4 đặc _ Dung dịch có màu nâu thẫm).

Lưu ý: các dung dịch này có thể dùng lại nhiều lần, có tác dụng tẩy rửa mạnh và để lâu sẽ ăn mòn thủy tinh. Vì vậy chỉ cần đổ vào dung dịch này, rồi tráng rửa ngay bằng nước cất.

Dấu hiệu bình đo sạch: khi đổ nước cất vào, thấy mực nước dâng lên đều đặn, còn khi tháo nước ra thì trên thành bình không còn sót lại một giọt chất lỏng nào bám lơ lửng ở ngay thành bình.

Lưu ý:

- Bình định mức trước khi dùng chỉ được tráng bằng nước cất không được tráng bằng dung dịch sẽ nạp vào.

- Ngược lại buret, pipet phải được tráng bằng chính dung dịch sẽ nạp vào.

III. Thực hành:

- Sinh viên nghe hướng dẫn của cán bộ phòng thí nghiệm, thực hành phép cân trên cân kỹ thuật và cân phân tích của phòng thí nghiệm và cách sử dụng, đọc thể tích dung dịch trên buret, pipet.

- Bằng thực nghiệm, mỗi sinh viên tính thể tích của một giọt dung dịch chảy ra khỏi buret theo hướng dẫn của cán bộ phòng thí nghiệm.

**Bài 2. PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA
(PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID – BAZ)**

I. Tóm tắt lý thuyết:

Nguyên tắc của phương pháp là dựa vào các phản ứng trung hòa để xác định nồng độ của acid, của baz hay của các muối có tính acid hoặc baz rõ rệt. Các phản ứng dùng trong phương pháp này đều thỏa mãn các yêu cầu đối với các phản ứng dùng trong phân tích thể tích nhưng cần lưu ý các dung dịch chuẩn phải là những acid hay baz mạnh để phản ứng trung hòa có tính định lượng cao và các acid hay baz cần được chuẩn độ không được quá yếu.

Do acid và baz đều là những dung dịch không màu nên để xác định điểm kết thúc quá trình chuẩn độ ta phải dùng những chất có màu thay đổi tại điểm hoặc gần sát điểm tương đương – Những chất này gọi là chất chỉ thị acid-baz (hoặc chất chỉ thị pH)

Chất chỉ thị acid-baz:

Chất chỉ thị acid-baz thường là những acid (HInd) hoặc baz (IndOH) hữu cơ, thuộc loại phẩm nhuộm. Màu sắc của chất chỉ thị thay đổi tùy thuộc vào pH của dung dịch. Các chất chỉ thị đổi màu trong những khoảng pH khác nhau, từ giá trị thấp đến cao, do đó ta có thể chọn cho từng trường hợp chất chỉ thị nào có vùng đổi màu gần điểm tương đương nhất.

Việc chọn đúng chất chỉ thị để xác định điểm tương đương là điều kiện quan trọng nhất quyết định độ chính xác của phép chuẩn độ. Để xác định điểm tương đương với sai số nhỏ hơn 0,1% ta có thể dùng tất cả các chỉ thị có khoảng pH đổi màu ở trong bước nhảy và có pT càng gần điểm tương đương càng chính xác.

*** Chỉ thị đơn:**

Dưới đây là một số loại chất chỉ thị acid-baz đơn thông dụng:

Chất chỉ thị	Khoảng pH đổi màu	pT	Màu	
			Acid	Baz
Metyl da cam 0,1% trong nước	3,1 - 4,4	4,0	Đỏ	Vàng
Metyl đỏ 0.2% trong rượu	4,4 - 6,2	5.5	Đỏ	Vàng
Phenolphthalein 0.1% trong rượu	8,0 - 9,9	9,0	Không màu	Tím hồng

pT của chất chỉ thị là giá trị pH mà ở đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất trong vùng pH chuyển màu.

*** Chỉ thị hỗn hợp**

Thường gồm 2 chỉ thị pH trộn lẫn với nhau hoặc 1 chất là chỉ thị pH còn chất kia là chất màu trợ (có màu nhất định không thay đổi theo pH)

Chỉ thị hỗn hợp có khoảng pH đổi màu rất nhỏ và màu dạng acid và màu dạng baz rất tương phản. Vì vậy khi chuẩn độ dùng chỉ thị hỗn hợp thường cho kết quả chính xác hơn.

Dưới đây là một số loại chất chỉ thị hỗn hợp thông dụng:

STT	Thành phần chỉ thị	Khoảng pH đổi màu	pT
1	A. Metyl da cam 0,1% trong nước B. Indigo carmin 0,25% trong nước Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	3,9 - 4,3 Tím - lục	4,1
2	A. Metyl da cam 0,2% trong nước B. Brom cresol chậm 0,1% trong nước có thêm 2,9ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	4,1 - 4,5 Vàng - lục chậm	4,3
3	A. Metyl đỏ 0,2% trong rượu B. Brom cresol chậm 0,1% trong rượu Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 3	4,9 - 5,3 Đỏ nho - lục	5,1
4	A. Metyl đỏ 0,2% trong rượu B. Metylen chậm 0,1% trong rượu Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	5,2 - 5,6 Đỏ nho - lục	5,4
5	A. Brom cresol chậm 0,1% trong nước có thêm 2,9ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g B. Clorophenol đỏ 0,1% trong nước có thêm 4,7ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	5,9 - 6,3 Lục vàng - tím chậm	6,1
6	A. Brom cresol đỏ tía 0,1% trong nước có thêm 3,7ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g B. Bromthymol chậm 0,1% trong nước có thêm 3,2ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	6,5 - 6,9 Vàng - Tím chậm	6,7
7	A. Đỏ trung tính 0,1% trong rượu B. Bromthymolchậm 0,1% trong rượu Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	7,0 - 7,4 Hong - lục	7,2
8	A. Bromthymol chậm 0,1% trong nước có thêm 3,2ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g B. Phenol đỏ 0,1% trong nước có thêm 5,7ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	7,3 - 7,7 Vàng - Tím	7,5

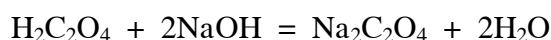
9	A. Cresol đỏ 0,1% trong nước có thêm 5,3ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g B. Thymol chàm 0,1% trong nước có thêm 4,3ml NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	8,1 - 8,5 Vàng - Tím	8,3
10	A. Phenolphthalein 0,1% trong rượu B. Thymolphthalein 0,1% trong rượu Tỷ lệ thể tích A : B = 1: 1	9,4 - 9,8 không màu - tím	9,6
11	A. Thymolphthalein 0,1% trong rượu B. Alizarin vàng 0,1% trong rượu Tỷ lệ thể tích A : B = 2: 1	10,0 - 10,4 Vàng - Tím	10,2

II. Thực hành:

1. Xác định nồng độ NaOH :

a. Nguyên tắc :

Dựa trên cơ sở của phản ứng :



Dùng phenolphthalein làm chỉ thị .

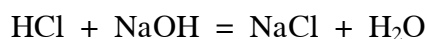
b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1N vào bình nón 250 ml. Thêm 2 giọt chất chỉ thị phenolphthalein 0,1%. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch NaOH cần xác định, lắc đều cho tới khi dung dịch xuất hiện màu hồng bền khoảng 5 giây. Ghi số ml dung dịch NaOH tiêu tốn (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

2. Xác định nồng độ HCl :

a. Nguyên tắc :

Dựa trên cơ sở phản ứng :



Dùng phenolphthalein hoặc mêtyl da cam làm chỉ thị.

b. Cách tiến hành :

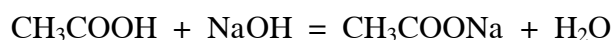
Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch HCl cần xác định vào bình nón 250 ml. Thêm 2 - 3 giọt chất chỉ thị phenolphthalein 0,1%, từ buret nhỏ từng giọt dung dịch NaOH xuống , lắc đều tới khi dung dịch có màu hồng bền khoảng 5 giây. Ghi số ml dung dịch NaOH tiêu tốn (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

Cũng tiến hành như thí nghiệm trên nhưng thay chỉ thị phenolphthalein 0,1% bằng chỉ thị metyl da cam 0,1%, và so sánh các kết quả phân tích (khi dùng metyl da cam làm chỉ thị dung dịch chuyển từ màu đỏ sang màu da cam).

3. Xác định nồng độ CH_3COOH :

a. Nguyên tắc :

Dựa trên cơ sở của phản ứng:



Dùng phenolphtalein làm chất chỉ thị.

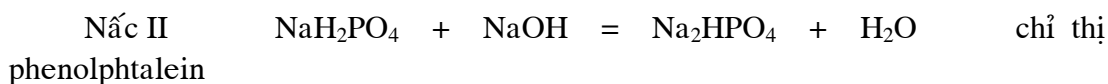
b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch CH_3COOH cần xác định vào bình nón 250 ml, thêm 2 giọt chất chỉ thị phenolphtalein 0,1%. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch NaOH xuống tới khi dung dịch có màu hồng bền khoảng 5 giây. Ghi số ml dung dịch NaOH tiêu tốn (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

4. Xác định nồng độ H_3PO_4 :

a. Nguyên tắc:

Dựa trên cơ sở của phản ứng:



b. Cách tiến hành:

Dùng pipet lấy 10ml dung dịch H_3PO_4 cần xác định vào bình nón 250 ml, thêm 2 giọt chất chỉ thị metyl da cam 0,1%. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch NaOH xuống tới khi dung dịch chuyển màu đỏ sang vàng cam. Ghi số ml dung dịch NaOH đã dùng. Thêm 2 - 3 giọt chất chỉ thị phenolphtalein 0,1% và tiếp tục nhỏ dung dịch NaOH xuống tới khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang da cam. Ghi số ml dung dịch NaOH đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

Ngoài ra còn có thể xác định nồng độ H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH dùng chỉ thị hỗn hợp như sau:

i. Nguyên tắc:

Chuẩn một thể tích chính xác dung dịch H_3PO_4 đến nấc I (tạo thành NaH_2PO_4) hay chuẩn độ liền đến nấc II (tạo thành Na_2HPO_4).

Phản ứng chuẩn độ:



ii. Cách tiến hành:

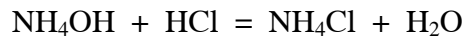
- Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch H_3PO_4 cho vào bình tam giác 250 ml, thêm 1 giọt chỉ thị hỗn hợp có pT = 5,1. Từ buret cho dung dịch NaOH xuống từ từ cho đến khi dung dịch chuyển màu từ đỏ sang xanh lục (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình)

- Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch H_3PO_4 cho vào bình nón 250 ml, thêm 2 giọt chỉ thị có $pT = 10,2$. Từ buret cho dung dịch NaOH xuống tới khi dung dịch chuyển từ vàng sang tím. (làm 3 lần , lấy kết quả trung bình)

5. Xác định nồng độ NH_4OH :

a. Nguyên tắc :

Dựa trên cơ sở của phản ứng :



Dùng metyl da cam; metyl đỏ làm chỉ thị .

b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch NH_4OH loãng cần xác định vào bình nón 250 ml, thêm 2 giọt metyl da cam 0,1%. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch HCl đã biết nồng độ xuống tới khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang da cam. Ghi số ml dung dịch HCl đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

Làm thí nghiệm tương tự với chỉ thị metyl đỏ 0,1%.

So sánh, nhận xét kết quả phân tích.

6. Phân tích mẫu: Xác định số gam CH_3COOH trong một lít giấm (theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm).

III. Câu hỏi:

1. Phân biệt điểm cuối, điểm tương đương.
2. Trình bày cách pha 1l dung dịch $H_2C_2O_4$ từ tinh thể $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.
3. Tại sao khi điều chế và bảo quản dung dịch NaOH lại phải tránh sự hấp phụ khí CO_2 từ không khí ?
4. Vẽ dạng đường chuẩn độ dung dịch HCl 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N và đường chuẩn độ dung dịch NaOH 0,1N bằng dung dịch HCl 0,1N. Từ đường chuẩn độ hãy chọn các chất chỉ thị thích hợp để sai số của phép chuẩn độ dưới 0,1%.
5. Hãy tính bước nhảy pH và điểm tương đương trên đường cong chuẩn độ dung dịch NH_4OH 0,1N bằng dung dịch HCl 0,1N. Những chất chỉ thị nào trong số các chất thường dùng thích hợp cho phép chuẩn độ này ?
Biết $pK_{NH_4OH} = 4,75$
6. Tính nồng độ đương lượng của các dung dịch đã chuẩn độ trong bài thực tập.
7. Hãy tính bước nhảy pH và điểm tương đương trên đường cong chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N. Những chất chỉ thị nào trong số các chất thường dùng thích hợp cho phép chuẩn độ này ?
Biết $pK_{CH_3COOH} = 4,76$
8. Xác định số gam CH_3COOH trong một lít giấm của phòng thí nghiệm.

Bài 3. PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA

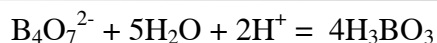
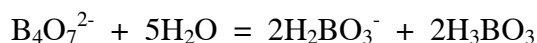
I. Thực hành

1. Xác định chính xác nồng độ dung dịch HCl 0,1N theo chất gốc :

a. Nguyên tắc :

Pha dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ từ tinh thể borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (chất gốc) có nồng độ chính xác 0,1N. Hút ra 1 thể tích xác định cho vào bình tam giác rồi chuẩn độ bằng dung dịch HCl.

Phản ứng chuẩn độ :



b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10ml dung dịch borat cho vào bình nón 250 ml, thêm 2 giọt chỉ thị metyl đỏ 0,1%. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch HCl đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang hồng da cam. Ghi số ml dung dịch HCl đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

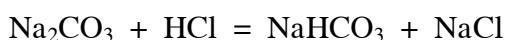
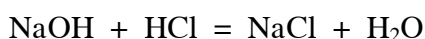
2. Xác định nồng độ Na_2CO_3 trong dung dịch NaOH :

Xút kỹ thuật luôn luôn chứa một lượng Na_2CO_3 do NaOH hấp thụ khí CO_2 trong không khí.

a. Nguyên tắc :

Dùng HCl đã biết nồng độ, xác định Na_2CO_3 với 2 chất chỉ thị : phenolphthalein và metyl da cam .

* Khi phenolphthalein đổi màu :



* Khi metyl da cam đổi màu :



b. Cách tiến hành :

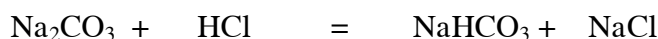
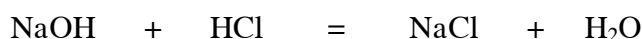
Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch hỗn hợp Na_2CO_3 - NaOH vào bình nón 250 ml, thêm 2 giọt chất chỉ thị phenolphthalein 0,1%, dung dịch có màu hồng. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch HCl lắc đều tới khi dung dịch mất màu. Ghi số ml dung dịch HCl tiêu tốn, thêm 2 giọt chất chỉ thị metyl da cam 0,1% dung dịch có màu vàng. Tiếp tục nhỏ dung dịch HCl xuống đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang da cam . Ghi số ml dung dịch HCl đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

Ngoài ra còn có thể xác định nồng độ Na_2CO_3 trong dung dịch NaOH dùng chỉ thị hỗn hợp như sau:

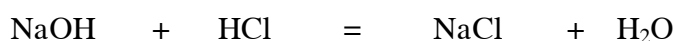
**) Nguyên tắc :*

Chuẩn độ một thể tích chính xác của dung dịch hỗn hợp này bằng dung dịch chuẩn với chỉ thị có $pT = 8,3$ và $pT = 4$.

Khi dùng chỉ thị có $pT = 8,3$ xảy ra phản ứng chuẩn độ sau:



Khi dùng chỉ thị có $pT = 4$ (metyl da cam) xảy ra phản ứng chuẩn độ sau:



**) Cách tiến hành:*

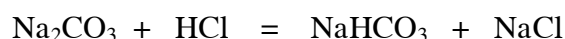
Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch cần xác định vào bình nón 250 ml, thêm một giọt chỉ thị hỗn hợp có $pT = 8,3$. Chuẩn độ bằng dung dịch HCl đến khi dung dịch chuyển màu từ tím sang vàng. (Làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch cần xác định vào bình nón 250 ml, thêm 1 giọt chỉ thị metyl da cam. Chuẩn độ bằng dung dịch HCl đến khi dung dịch chuyển màu từ vàng sang da cam. (Làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

3. Xác định nồng độ dung dịch NaHCO_3 , dung dịch Na_2CO_3 trong hỗn hợp:

a. Nguyên tắc :

Tương tự như phần định lượng NaOH lẫn Na_2CO_3 , trường hợp này khi chỉ thị phenolphthalein chuyển màu, ta định lượng được một nửa Na_2CO_3 :



sau đó, với chỉ thị metyl da cam, ta định lượng được nửa phần Na_2CO_3 còn lại và tất cả phần NaHCO_3 có lúc đầu:



b. Cách tiến hành:

Giống như định lượng NaOH có lẫn Na_2CO_3 .

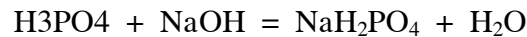
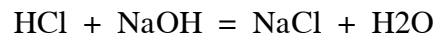
Ngoài ra còn có thể xác định nồng độ của NaHCO_3 , của Na_2CO_3 trong hỗn hợp dùng chỉ thị hỗn hợp tương tự bài thí nghiệm 1.2 ở trên.

4. Xác định nồng độ dung dịch HCl và H_3PO_4 trong hỗn hợp :

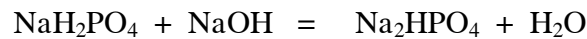
a. Nguyên tắc :

Dùng NaOH đã biết nồng độ xác định HCl và H_3PO_4 với 2 chất chỉ thị metyl da cam và phenolphthalein .

* Khi metyl da cam đổi màu :



* Khi phenolphtalein đổi màu :



b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml hỗn hợp HCl + H₃PO₄ cần xác định vào bình nón 250 ml, thêm 2 giọt chất chỉ thị metyl da cam 0,1%, dung dịch có màu đỏ. Từ buret, nhỏ từng giọt dung dịch NaOH, lắc đều tới khi dung dịch chuyển từ màu đỏ sang màu vàng cam. Ghi số ml dung dịch NaOH đã dùng, thêm 2 giọt chất chỉ thị phenolphtalein 0,1% và tiếp tục nhỏ NaOH xuống tới khi dung dịch chuyển màu từ vàng sang da cam. Ghi số ml dung dịch NaOH đã dùng (làm 3 lần rồi lấy kết quả trung bình).

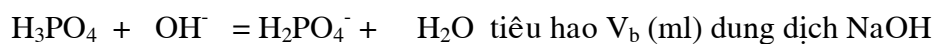
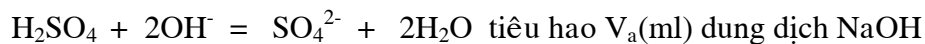
Có thể xác định nồng độ dung dịch HCl và H₃PO₄ trong hỗn hợp dùng chỉ thị hỗn hợp tương tự bài thí nghiệm xác định nồng độ dung dịch H₃PO₄ dùng chỉ thị hỗn hợp.

5. Xác định nồng độ H₂SO₄ và H₃PO₄ trong hỗn hợp

a. Nguyên tắc:

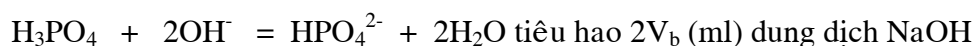
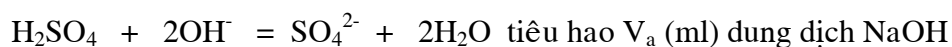
Chuẩn độ một thể tích chính xác của hỗn hợp acid bằng dung dịch NaOH với chỉ thị có pT = 5,1 và pT = 10,2.

* Khi dùng chỉ thị pT = 5,1 xảy ra phản ứng chuẩn độ sau:



$$V_I = V_a + V_b$$

* Khi dùng chỉ thị pT = 10,2 xảy ra phản ứng chuẩn độ sau:



$$V_{II} = V_a + 2V_b$$

$$\text{Vậy } V_{II} - V_I = V_b \quad ; \quad 2V_I - V_{II} = V_a$$

Từ đây ta tính được nồng độ đương lượng của H₂SO₄ và nồng độ đương lượng của H₃PO₄ trong dung dịch.

b. Cách tiến hành:

- Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch hỗn hợp acid cần xác định nồng độ vào bình tam giác 250 ml, thêm 1 giọt chỉ thị có pT = 5,1 rồi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH đến khi dung dịch chuyển màu từ đỏ nho sang xanh lục. Ghi thể tích V_I (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

- Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch hỗn hợp acid cần xác định nồng độ vào bình tam giác 250 ml, thêm 2 giọt chỉ thị có $pT = 10,2$. Từ buret cho xuống luôn V_I ml dung dịch NaOH, sau đó nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NaOH đến khi dung dịch chuyển màu từ vàng sang tím. Ghi thể tích V_{II} (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

6. Phân tích mẫu : Xác định hàm lượng phần trăm của Na_2CO_3 trong mẫu phòng thí nghiệm (theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm)

II. Câu hỏi:

1. Trình bày cách pha 1lít dung dịch $Na_2B_4O_7$ 0,1N từ tinh thể borat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).
2. Giải thích cơ sở chọn các chất chỉ thị trong các bài thí nghiệm.
3. Tính nồng độ đương lượng của các dung dịch trong các bài thí nghiệm.
4. Xác định hàm lượng phần trăm của Na_2CO_3 trong mẫu phòng thí nghiệm

Bài 4. PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA – KHỬ PHÉP ĐO PERMANGANAT

I. Tóm tắt lý thuyết:

Phương pháp chuẩn độ oxy hóa - khử là phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng trao đổi electron để xác định các chất ở dạng oxy hóa hoặc dạng khử. Để xác định một chất oxy hóa người ta dùng dung dịch chuẩn là dung dịch chất khử có nồng độ chính xác và ngược lại để xác định một chất khử người ta dùng dung dịch chuẩn là dung dịch chất oxy hóa.

- Dung dịch chuẩn oxy hóa: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KBrO_3 , KIO_3 ...

- Dung dịch chuẩn khử : TiCl_3 , Muối Mohr...

Để xác định một chất nào đó, người ta thường đưa chúng về dạng oxy hóa hay khử thích hợp.

1. Chất chỉ thị oxy hóa - khử:

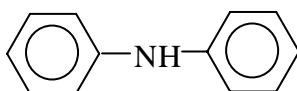
Trong phương pháp oxy hóa - khử có trường hợp không cần sử dụng chất chỉ thị mà vẫn nhận ra điểm cuối. Ví dụ khi chuẩn các chất khử bằng dung dịch KMnO_4 , một giọt dung dịch KMnO_4 dư sẽ làm cho dung dịch có màu hồng đỏ là dấu hiệu để kết thúc chuẩn độ.

Còn trong đa số trường hợp phải dùng chất chỉ thị.

Chất chỉ thị oxy hóa -khử là những chất mà dạng oxy hóa và dạng khử có màu khác nhau. Màu sắc của chất chỉ thị biến đổi phụ thuộc vào thế oxy hóa của dung dịch.

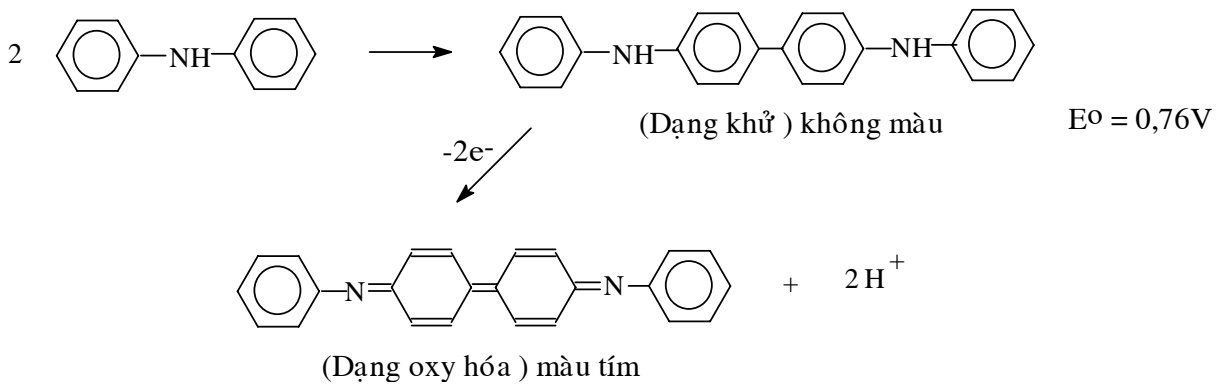
Một số chất chỉ thị quan trọng :

a. Diphenylamin:



Là một baz hữu cơ không tan trong nước , tan trong acid H_2SO_4 đậm đặc .

Trong dung dịch, dưới tác dụng của chất oxy hóa mạnh (như $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) Diphenylamin bị oxy hóa bất thuận nghịch thành Diphenylbenzidin .

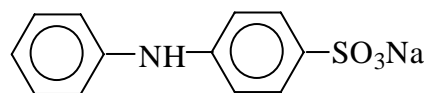


Khoảng thế chuyển màu : $0,76 \pm 0,059/2$

Khi $E < 0,73$ thì dung dịch không màu

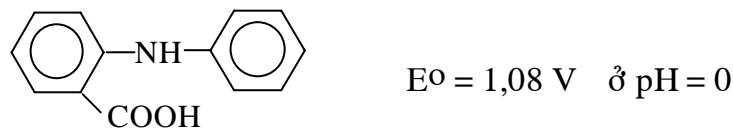
Khi $E > 0,79$ thì dung dịch có màu tím .

b. Diphenylamin Sulfonat:



Để hòa tan trong nước .Cơ chế đổi màu như Diphenylamin $E^0 = 0,85 V$. Dạng khử không màu, dạng oxy hóa có màu tím hồng có thể dùng làm chỉ thị để chuẩn độ các chất oxy hóa bằng $FeSO_4$

c. Acid N-PhenylAnthranilic:



Cơ chế đổi màu giống các chỉ thị trên, dạng khử không màu, dạng oxy hóa có màu hồng tím.

2. Một số phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử hay sử dụng:

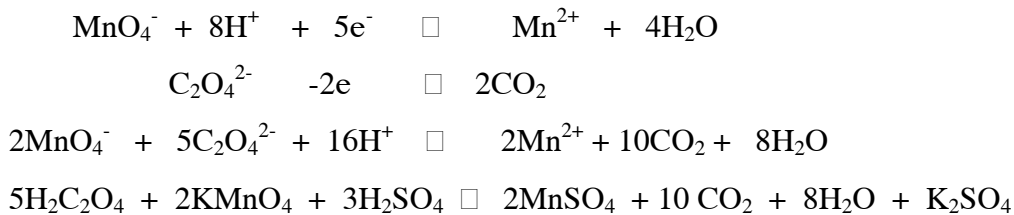
a. Phương pháp Permanganat:

Dựa trên phản ứng oxy hóa bằng dung dịch $KMnO_4$. Phản ứng này có thể thực hiện trong môi trường acid, kiềm hoặc trung tính. Nhưng trong thực tế khi tiến hành chuẩn độ bằng phương pháp permanganat người ta thường tiến hành trong môi trường acid vì :

* Trong môi trường acid, ion Mn^{2+} không có màu nên dễ nhận ra điểm tương đương.

* Khả năng oxy hóa của KMnO_4 trong môi trường acid mạnh hơn nhiều so với trong môi trường kiềm

Muốn xác định các chất khử bằng dung dịch KMnO_4 thì phải biết chính xác nồng độ của KMnO_4 , nhưng KMnO_4 không phải là chất gốc (vì nó chứa nhiều tạp chất, dung dịch lại dễ bị phân hủy...) nên không thể chuẩn bị dung dịch KMnO_4 chuẩn theo lượng cân. Mà sau khi pha xong phải dùng một dung dịch chuẩn khác để chuẩn lại. Người ta hay dùng dung dịch acid Oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) có nồng độ xác định để chuẩn lại dung dịch KMnO_4 (trong môi trường acid)



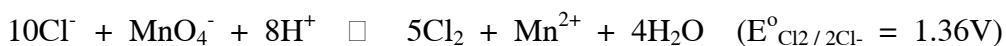
$$\text{Lúc này } \text{Đ}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1/2\text{M}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} ; \text{Đ}_{\text{KMnO}_4} = 1/5 \text{M}_{\text{KMnO}_4}$$

Vì KMnO_4 thường có lẫn MnO_2 vì vậy để dung dịch KMnO_4 được bền, sau khi pha xong cần phải loại bỏ MnO_2 bằng cách lọc, phải lọc bằng phễu lọc thủy tinh không dùng giấy lọc vì KMnO_4 có thể oxy hóa được giấy. Sau đó bảo quản dung dịch KMnO_4 trong những lọ thủy tinh màu tối và cất giữ ở những chỗ tối vì ánh sáng sẽ làm quá trình phân hủy KMnO_4 xảy ra mau:



Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong thực tế vì KMnO_4 là chất oxy hóa mạnh nên có thể giúp xác định được nhiều chất khử, vả lại quá trình chuẩn độ không cần chỉ thị để xác định điểm cuối vì bản thân KMnO_4 có màu chỉ cần 1 giọt dư là đủ làm cho dung dịch có màu hồng giúp nhận điểm tương đương.

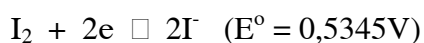
Môi trường acid được tạo ra bằng H_2SO_4 , không dùng HCl vì ion Cl^- sẽ gây ra phản ứng cảm ứng



Bằng thực nghiệm người ta thấy rằng, nếu thêm vào dung dịch chuẩn độ một lượng Mn^{2+} thì phản ứng cảm ứng sẽ không xảy ra nên người ta hay dùng hỗn hợp bảo vệ Zymmerman (hỗn hợp gồm: $\text{MnSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$)

b. Phương pháp Iod:

Cơ sở của phương pháp phân tích thể tích bằng phương pháp Iốt là quá trình oxy hóa - khử, biến I_2 thành I^- và ngược lại biến I^- thành I_2 :

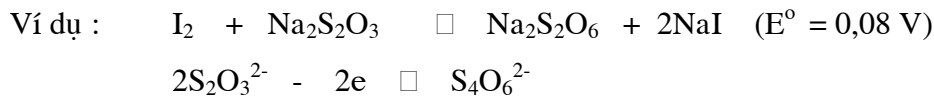


* Một số chất khử có $E^\circ < 0,5345 \text{ V}$ thì có thể bị oxy hóa bởi I_2

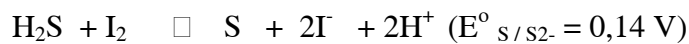
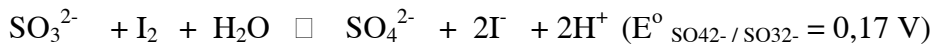
* Một số chất oxy hóa có $E^\circ > 0,5345 \text{ V}$ thì có thể bị khử bởi I^-

Người ta dùng cả hai tính chất oxy hóa và khử của cặp $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ trong phân tích thể tích

i- Định lượng chất khử :



Khi chuẩn dung dịch $Na_2S_2O_3$ bằng I_2 màu nâu sẫm của dung dịch I_2 sẽ biến mất ngay khi toàn bộ $Na_2S_2O_3$ đã được oxy hóa hết và một giọt dư I_2 làm dung dịch có màu vàng, cho nên có thể chuẩn độ mà không cần dùng chỉ thị. Nhưng vì màu vàng nhạt của I_2 rất khó nhận biết điểm cuối nên người ta hay dùng hồ tinh bột làm chỉ thị. Hồ tinh bột có thể tạo với I_2 một chất hấp phụ I_2 thành màu xanh đậm khi dư I_2 hoặc biến mất màu khi hết lượng I_2 tự do, điều này giúp nhận ra điểm tương đương dễ và chính xác hơn. Chỉ lưu ý là không nên cho chỉ thị hồ tinh bột khi trong dung dịch còn nhiều I_2 . Ngoài ra còn có thể dùng phương pháp iod để xác định một số chất khử khác như :



ii- Định lượng chất oxy hóa :

Người ta phải dùng phương pháp gián tiếp như sau :

Cho một thể tích chính xác dung dịch chất oxy hóa cần xác định như $K_2Cr_2O_7$ vào hỗn hợp dung dịch KI dư trong môi trường acid. Để yên 5 phút cho phản ứng trên xảy ra hoàn toàn, rồi dùng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã biết nồng độ chính xác để chuẩn lượng I_2 được giải phóng ra



Phải dùng KI dư để phản ứng xảy ra hoàn toàn và I_2 sinh ra sẽ tạo với I^- dư một phức tan I_3^- .

Tương tự người ta có thể xác định :



Lưu ý :

- $E^{\circ}_{I_2/2I^-}$ không đủ lớn nên những phản ứng trong phép chuẩn độ khó có thể xảy ra hoàn toàn, muốn nó xảy ra hoàn toàn ta phải tạo những điều kiện thích hợp

- I_2 là chất dễ bay hơi nên phải chuẩn độ nguội và khi nhiệt độ tăng thì độ nhạy của hồ tinh bột sẽ giảm đi.

- Không tiến hành trong môi trường kiềm vì I_2 kết hợp với kiềm

- I_2 ít tan trong nước nên phải dùng KI dư để tạo I_3^- , nên thực chất chuẩn I_2 bằng $Na_2S_2O_3$ chính là chuẩn I_3^- bằng $Na_2S_2O_3$

- Phải để yên một thời gian để cho phản ứng xảy ra hoàn toàn
- Phải để yên trong bóng tối vì ánh sáng sẽ làm cho phản ứng phụ sau đây xảy ra nhanh hơn : $4I^- + 2H^+ + O_2 \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$

Dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ cũng không thể chuẩn bị từ lượng cân được vì $Na_2S_2O_3$ không phải là chất gốc.

c. Phương pháp Dicromate :

$K_2Cr_2O_7$ có tính oxy hóa trong môi trường acid



Dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ chuẩn rất ổn định . Hầu hết các phép chuẩn độ bằng $KMnO_4$ có thể thay bằng $K_2Cr_2O_7$ nhưng phải dùng chất chỉ thị để xác định điểm cuối như Diphenylamin, Diphenylbenzidine. Ưu điểm là có thể sử dụng môi trường HCl mà không cần hỗn hợp bảo vệ Zymmerman .

II. Thực hành:

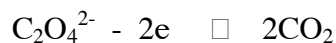
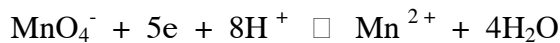
1. Xác định nồng độ $KMnO_4$:

a. Nguyên tắc :

Người ta thường xác định nồng độ của $KMnO_4$ trong môi trường axit qua các chất gốc sau :

- $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
- $Na_2C_2O_4$ hoặc $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$
- $K_4 [Fe(CN)_6] \dots$

Trong bài này, ta xác định nồng độ $KMnO_4$ bằng chất gốc $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$



b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,05N vừa pha vào bình nón 250 ml, thêm 2 ml H_2SO_4 3N đun nóng (không được đun sôi). Từ buret nhỏ từng giọt $KMnO_4$ cần xác định, lắc đều tới khi dung dịch có màu hồng bền khoảng 50 giây (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

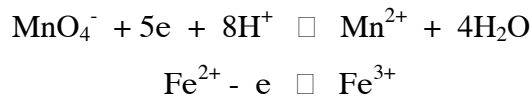
2. Xác định nồng độ Fe^{3+} :

a. Nguyên tắc :

- Khử $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ bằng Zn^0 hoặc bằng $SnCl_2$ trong môi trường acid (ở đây dùng $SnCl_2$) và loại $SnCl_2$ dư bằng $HgCl_2$



- Chuẩn Fe²⁺ vừa được chuẩn bằng KMnO₄



* Chú ý :

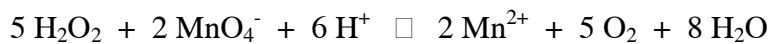
Ion Cl⁻ làm trở ngại phản ứng. Để tránh ảnh hưởng của ion Cl⁻ người ta thêm hỗn hợp bảo vệ (gồm 67g MnSO₄ · 4H₂O + 138 ml H₃PO₄ d = 1,7 + 130 ml H₂SO₄ d = 1,81 pha trong 1 lít).

b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Fe³⁺ cần xác định vào bình nón 250 ml, thêm 2 - 3 ml HCl 1:2, đun nóng tới 60 - 70⁰C rồi lấy ra, cho từng giọt dung dịch SnCl₂ 5% vào và lắc đều tới khi dung dịch mất màu vàng thêm 1 giọt dung dịch SnCl₂ rồi pha loãng tới gần 100 ml bằng nước cất. Thêm từng giọt dung dịch HgCl₂ 5% lắc đều, nếu có kết tủa trắng là được. Còn nếu có kết tủa xám đen thì phải làm lại. Thêm 10 ml hỗn hợp bảo vệ (MnSO₄ + H₃PO₄ + H₂SO₄). Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch KMnO₄ có nồng độ xác định, lắc đều tới khi dung dịch có màu hồng bền khoảng 50 giây. Ghi số ml dung dịch KMnO₄ đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

3. Xác định nồng độ H₂O₂ :

a. Nguyên tắc :



b. Cách tiến hành :

Lấy 10ml dung dịch cần phân tích thêm 3 ml H₂SO₄ 3N rồi chuẩn độ bằng dung dịch KMnO₄ đến xuất hiện màu hồng bền khoảng 50 giây, ghi số ml dung dịch KMnO₄ đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

4. Phân tích mẫu: Xác định số gam H₂O₂ trong 1lít dung dịch phòng thí nghiệm (theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm)

III. Câu hỏi:

1. Vì sao không thể điều chế dung dịch chuẩn KMnO₄ bằng cách tính theo lượng cân chính xác ?
2. Có thể chuẩn độ dung dịch KMnO₄ bằng dung dịch H₂C₂O₄ theo thứ tự ngược lại nghĩa là cho acid H₂C₂O₄ ở trên buret được không ?
3. Tại sao khi xác định nồng độ dung dịch KMnO₄ phải đun nóng (không được đun sôi) dung dịch đặt ở dưới ?
4. Hãy nêu tác dụng của từng thành phần trong hỗn hợp bảo vệ Zymmerman khi chuẩn độ Fe²⁺ bằng phương pháp permanganat.

5. Bản chất của phép xác định Fe^{3+} bằng phương pháp permanganat là gì. Tại sao khi dùng chất khử là SnCl_2 lại phải loại lượng SnCl_2 dư. Làm thế nào ?
6. Trình bày nguyên tắc xác định nồng độ dung dịch H_2O_2 bằng phương pháp permanganat. Xác định số gam H_2O_2 trong một lít dung dịch mẫu phòng thí nghiệm.

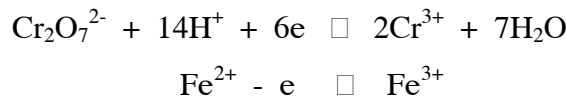
Bài 5. PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ KHỬ PHÉP ĐO DICROMAT VÀ IOD

I. Thực hành:

1. Xác định nồng độ Fe²⁺ :

a. Nguyên tắc :

Dùng K₂Cr₂O₇ biết nồng độ, xác định Fe²⁺ trong môi trường axit



Dùng chất chỉ thị diphenylamin có E₀= 0,76V hoặc diphenylamin sulfonat có E₀ = 0,84V hay acid phenylanthranilic có E₀ = 1,08V .

b. Cách tiến hành :

-Với chỉ thị diphenylamin: dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Fe²⁺ cần xác định vào bình nón 250 ml. Thêm 1ml H₃PO₄ 4N + 5ml HCl 1:2 + 2-3 giọt chất chỉ thị diphenylamin. Từ buret nhỏ từng giọt K₂Cr₂O₇ nồng độ xác định, lắc tới khi dung dịch có màu xanh tím. Ghi số ml K₂Cr₂O₇ đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

-Với chỉ thị diphenylamin sulfonat: tiến hành tương tự như trên

-Với chỉ thị acid phenylanthranilic: tiến hành tương tự như trên nhưng không thêm acid H₃PO₄.

-Nhận xét các kết quả phân tích khi sử dụng các chỉ thị trên.

2. Xác định SO₃²⁻ trong Na₂SO₃ :

a. Nguyên tắc :

Chuẩn độ trực tiếp SO₃²⁻ bằng dung dịch K₂Cr₂O₇ trong môi trường H₂SO₄ hoặc HCl tới khi đổi màu của diphenylamin. Phản ứng chuẩn độ:



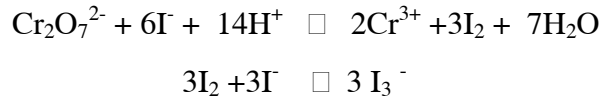
b. Cách tiến hành :

Lấy 10 ml dung dịch cần xác định cho vào bình nón 250 ml, thêm 10 ml HCl 1:2 và 3 - 4 giọt chỉ thị diphenylamin. Pha loãng thành 30 ml. Chuẩn độ bằng dung dịch K₂Cr₂O₇ đến khi xuất hiện màu xanh tím. Ghi thể tích dung dịch K₂Cr₂O₇ đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

3. Xác định nồng độ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

a. Nguyên tắc :

Lấy một thể tích chính xác dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cho phản ứng với lượng dư KI trong môi trường acid để tạo ra lượng tương đương I_3^- . Chuẩn độ I_3^- trực tiếp bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.



Phản ứng chuẩn độ:



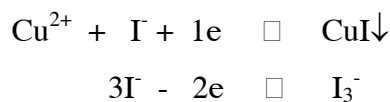
b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có nồng độ xác định vào bình nón 100 ml, thêm 5 ml H_2SO_4 4N + 10 ml KI 5%, lắc nhẹ đậy bình nón bằng kính đồng hồ, để yên ở chỗ tối 10 phút. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tới khi dung dịch có màu vàng lục + 1 ml hồ tinh bột 1%. Tiếp tục nhỏ từng giọt dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tới khi mất màu xanh tím. Ghi số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

4. Xác định nồng độ Cu^{2+} :

a. Nguyên tắc :

Trong môi trường acid (pH = 1 - 2) Cu^{2+} oxy hóa I^- để tạo thành kết tủa CuI và một lượng tương đương I_3^- . Chuẩn độ lượng I_3^- bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.



Ngoài ra thường thêm NH_4SCN vào, vẫn đảm bảo làm tăng thế của $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ làm giảm sự hấp phụ I_2 (dưới dạng I_3^-) trên bề mặt của kết tủa CuI , vì lúc này đã được thay bằng CuSCN



Phản ứng chuẩn độ:



b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Cu^{2+} cần xác định vào bình nón 250 ml. Thêm 2,5 ml dung dịch CH_3COOH 4N và 2,5 ml dung dịch KI 5% lắc nhẹ. Đậy bình nón bằng kính đồng hồ và để yên ở chỗ tối khoảng 10 phút. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, lắc đều tới khi dung dịch có màu vàng rơm + 0,5 ml hồ tinh bột và tiếp tục nhỏ từng giọt dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ xuống tới mất màu xanh tím, thêm 2,5 ml dung dịch KSCN 10% lắc kỹ, chuẩn độ đến hoàn toàn mất màu xanh. Ghi số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

5. Xác định nồng độ acid :

a. Nguyên tắc :

Trong môi trường trung tính, KIO_3 không oxy hóa được KI để giải phóng I_2 . Tuy nhiên khi có mặt acid, cân bằng của phản ứng dịch chuyển rõ rệt, giải phóng ra một lượng I_2 (dưới dạng I_3^-) tương đương với lượng acid mạnh có mặt. Ta chuẩn độ lượng I_3^- giải phóng ra bằng dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ rồi tính ra nồng độ acid mạnh.



Phản ứng chuẩn độ:



Dùng hồ tinh bột làm chỉ thị .

b. Cách tiến hành :

Lấy 10 ml dung dịch H^+ cần xác định nồng độ cho vào bình 250 ml đã chứa sẵn 2 ml KIO_3 1,5% và 2 ml KI 10% . Lắc đều hỗn hợp 1 - 2 phút. Chuẩn lượng I_2 thoát ra bằng dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đến khi dung dịch có màu vàng rơm, thì thêm từ từ hồ tinh bột để được màu xanh chàm rõ rệt. Tiếp tục chuẩn độ đến mất màu xanh chàm (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

6. Phân tích mẫu: Xác định số gam Fe^{2+} trong 1 lít dung dịch phòng thí nghiệm.

II. Câu hỏi:

1. So sánh phương pháp permanganat và phương pháp bicromat.
2. Vai trò của H_3PO_4 trong phép xác định Fe^{2+} với chỉ thị diphenylamin. Tại sao khi dùng chỉ thị acid phenylanthranlylic thay cho chỉ thị diphenylamin để chuẩn độ Fe^{2+} bằng phương pháp bicromat thì lại không cần tới H_3PO_4 ?
3. Những chất oxy hóa nào, chất khử nào có thể xác định bằng phương pháp iod. Nêu nguyên tắc chung để xác định bằng phương pháp này.
4. Hãy mô tả đặc điểm của cặp $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ về mặt vị trí trong bảng thế oxy hoá và về khả năng áp dụng nó trong phân tích.
5. Hãy nêu những điều kiện cần tuân theo khi tiến hành định lượng bằng phương pháp iod.
6. Xác định nồng độ đương lượng của các chất trong bài thực tập.

7. Tính số gam Fe^{2+} trong một lít dung dịch mẫu phòng thí nghiệm.
8. Tính lượng cân để pha một lít dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N

Bài 6. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

I. Tóm tắt lý thuyết:

1. Nguyên tắc:

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên các phản ứng tạo thành hợp chất ít tan. Các phản ứng này phải thỏa mãn các điều kiện sau:

- Phản ứng phải xảy ra hoàn toàn, hợp chất tạo thành phải có công thức xác định.
- Tốc độ phản ứng phải khá lớn.
- Phản ứng phải chọn lọc.
- Phải có chất chỉ thị thích hợp cho phép xác định được điểm tương đương của phép chuẩn độ.

Có nhiều phương pháp chuẩn độ kết tủa nhưng phương pháp bạc là phương pháp hay dùng nhất hiện nay, thuốc thử được sử dụng là dung dịch AgNO_3 dùng để chuẩn các halogenua Cl^- , Br^- , I^- , và SCN^- .

2. Các phương pháp xác định điểm cuối trong phương pháp đo Bạc:

a. **Phương pháp Mohr:** Dùng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ làm chỉ thị, tại điểm cuối chuẩn độ sẽ xuất hiện kết tủa Ag_2CrO_4 màu đỏ gạch, dùng để xác định Cl^- , Br^- .

Nguyên tắc thêm vào dung dịch cần xác định (dung dịch muối của Cl^- , Br^-) chỉ thị CrO_4^{2-} . Sau đó chuẩn độ bằng dung dịch AgNO_3 , khi đó sẽ xảy ra các phản ứng:



$$\text{Ta có } T_{\text{AgBr}} = 10^{-12.28}, T_{\text{AgCl}} = 10^{-9.75}, T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 10^{-11.95}$$

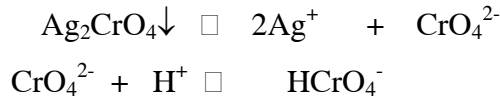
Kết thúc quá trình chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ màu trắng đục của $\text{AgCl} \downarrow$ hoặc vàng nhạt của $\text{AgBr} \downarrow$ sang đỏ gạch của $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$.

Vấn đề quan trọng ở đây là phải tính nồng độ CrO_4^{2-} như thế nào để cho phản ứng thứ (2) xảy ra ngay đúng tại điểm tương đương. Khi cho AgNO_3 vào dung dịch gồm Cl^- (hoặc Br^-), CrO_4^{2-} thì AgCl (hoặc AgBr) sẽ kết tủa trước tuy nhiên do tích số tan của chúng không khác nhau ở mức độ cho phép để cho chất này kết tủa hoàn toàn rồi mới xuất hiện kết tủa kia. Vì vậy ở đây cần phải xác định $[\text{CrO}_4^{2-}]$ cần thiết để cho Cl^- (hoặc Br^-) được kết tủa hoàn toàn và kết tủa của CrO_4^{2-} với Ag^+ phải xuất hiện tại điểm tương đương. Ta đã tính được $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2.2} \text{M} = 6.31 \cdot 10^{-3} \text{M}$ trong thực tế người ta hay dùng nồng độ $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

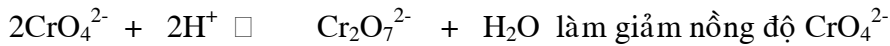
Phương pháp Mohr được dùng để định lượng Cl^- , Br^- nhưng không được dùng để xác định I^- và SCN^- vì tủa AgI và AgSCN hấp phụ mạnh CrO_4^{2-} quá rõ rệt làm cho sự chuyển màu xảy ra trước điểm tương đương và điểm tương đương không

rõ ràng gây ra sai số lớn. Sự chuẩn độ theo phương pháp Mohr cần phải được tiến hành trong môi trường trung tính hoặc baz yếu, thường thì $\text{pH} = 6,5 \div 10,3$ đó là vì:

- Ở môi trường acid (pH thấp), độ nhạy của chỉ thị giảm do độ tan Ag_2CrO_4 tăng.



Điều này gây ra sai số dương, mặt khác



- Trong môi trường kiềm (pH quá cao) thì:



Thường người ta hay dùng dung dịch NaHCO_3 để tạo môi trường

Lưu ý :

- Nếu trong dung dịch chuẩn độ có NH_4^+ thì phải chuẩn độ trong môi trường $\text{pH} = 6,5 \div 7,2$ vì nếu $\text{pH} > 7,2$ thì sẽ có sự tạo thành NH_3 và NH_3 sẽ tạo phức bền với ion Ag^+ gây sai số

- Dung dịch chuẩn độ không được chứa các ion cản như : những ion có thể phản ứng được với CrO_4^{2-} như Ba^{2+} , Pb^{2+} , ... và không có những anion có thể tạo kết tủa với Ag^+ như CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} ... nếu có, chúng ta phải tìm cách che.

b. Phương pháp Fajans:

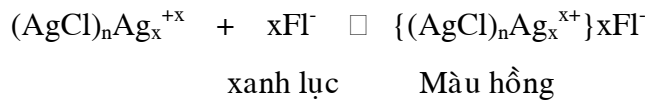
Sử dụng chỉ thị hấp phụ, thường dùng là Fluorescein dùng để xác định Cl^- , Br^- , I^- , và SCN^- .

Trong quá trình chuẩn độ các halogenua X^- bằng AgNO_3 , trước điểm tương đương trong dung dịch dư X^- nên AgX sẽ hấp phụ X^- tạo thành những hạt keo mang điện tích âm $\{(\text{AgX})_n\text{Cl}_x^{-x}\}$. Tại điểm tương đương trong dung dịch không dư Ag^+ và X^- nên các kết tủa không mang điện tích, chúng lắng xuống làm cho dung dịch trở nên trong. Người ta gọi là *điểm đẳng điện*. Sau điểm tương đương dung dịch có dư Ag^+ nên kết tủa AgX hấp phụ Ag^+ hình thành hạt keo mang điện tích dương $\{(\text{AgCl})_n\text{Ag}_x^{+x}\}$

Dựa vào tính hấp phụ của các hạt keo Fajans đã dùng một số phẩm màu hữu cơ có khả năng hấp phụ lên bề mặt của kết tủa tạo màu đặc trưng để nhận ra điểm tương đương mà fluorescein là một điển hình. Fluorescein (viết tắt là HFl) là một acid hữu cơ yếu có khả năng phát huỳnh quang, dạng phân tử tự do và dạng anion khi bị hấp phụ có màu khác nhau. Trong nước có cân bằng như sau:



Trước điểm tương đương các hạt keo mang điện tích âm, nên các anion Fl^- của fluorescein không bị hấp phụ. Sau điểm tương đương các hạt keo mang điện tích dương nên các anion Fl^- bị hấp phụ:



Lưu ý : Không phải dung dịch chuyển từ xanh lục sang hồng mà sau điểm tương đương do sự hấp phụ trên bề mặt tủa nên tủa sẽ có màu hồng.

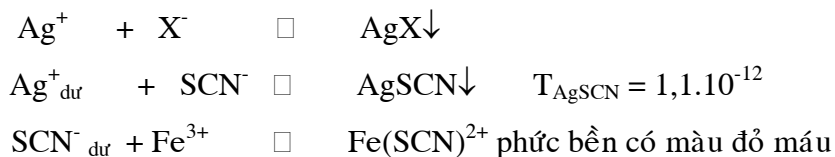
Điều kiện của những chất chỉ thị hấp phụ là :

- Phải và chỉ hấp phụ ở tại điểm tương đương
- Môi trường dung dịch phải thích hợp để dạng bị hấp phụ tồn tại được (thường pH <10)

Hiện tượng tự hấp phụ sẽ tăng khi diện tích bề mặt của hạt keo tăng lên. Nên trong thực tế người ta hay thêm hồ tinh bột hoặc dextrin để tăng diện tích bề mặt và giữ tủa AgX ở trạng thái keo.

c. Phương pháp Volhard:

Nguyên tắc: Thêm một lượng dư dung dịch AgNO₃ đã biết nồng độ chính xác vào dung dịch X⁻, rồi chuẩn lượng Ag⁺ dư bằng dung dịch SCN⁻ (NH₄SCN hoặc KSCN) với chỉ thị là Fe³⁺. Các phản ứng của quá trình chuẩn độ:



Vậy điểm tương đương là lúc dung dịch chuyển sang màu hơi hồng, vì $T_{AgSCN} = 1,1.10^{-12} < T_{AgCl} = 10^{-9,75}$ nên có thể xảy ra phản ứng:



Để ngăn ngừa phản ứng này, ta phải lọc tủa AgCl trước khi chuẩn Ag⁺ dư bằng SCN⁻. Ngoài cách lọc bỏ tủa AgCl người ta có thể cho thêm một ít Nitrobenzen, chất này sẽ bao quanh AgCl ngăn không cho AgCl phản ứng với SCN⁻.

Mắt chúng ta chỉ nhận ra màu hồng ở điểm tương đương khi $[Fe(SCN)^{2+}] \geq 6,4.10^{-6}M$.

Như vậy phương pháp Volhard có thể dùng để xác định trực tiếp Ag⁺ (dùng dung dịch chuẩn KSCN với chất chỉ thị là Fe³⁺) ngoài ra nó còn có thể xác định Cl⁻, Br⁻, I⁻, theo phương pháp chuẩn độ ngược khi đó:

$$C_{N_{x^-}} = \frac{(C_N V)_{AgNO_3} - (C_N V)_{SCN^-}}{V_{X^-}}$$

Khác với 2 phương pháp trước, phương pháp này thực hiện trong môi trường acid (0,1-1 N) để ngăn ngừa sự thủy phân của muối Fe³⁺.

II. Thực hành:

1. Xác định nồng độ Cl⁻ theo phương pháp Mohr :

a. Nguyên tắc :

Phản ứng chuẩn độ :



Phản ứng chỉ thị :



b. Cách tiến hành :

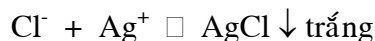
Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch cho vào bình tam giác, thêm 2 ml dung dịch NaHCO₃ 5%, 0,5 ml K₂CrO₄ 5%. Từ buret nhỏ từ từ dung dịch AgNO₃ 0.01M, lắc mạnh đến xuất hiện màu đỏ gạch (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

2. Xác định nồng độ Cl⁻ theo phương pháp Fajans :

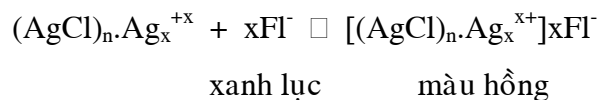
a. Nguyên tắc :

Chuẩn độ Cl⁻ bằng dung dịch AgNO₃ 0.01M trong môi trường đệm NaHCO₃ khi có mặt Fluorescein (HFI) làm chỉ thị.

Phản ứng chuẩn độ :



Phản ứng chỉ thị : Khi cho dư 1 giọt Ag⁺, hạt keo (AgCl)_n tích điện dương sẽ hấp phụ anion FI⁻ và trở thành màu hồng.



b. Thực hành :

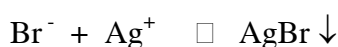
Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch vào bình tam giác, thêm 2 ml NaHCO₃ 5%, 3 giọt chỉ thị Fluorescein 0,5%. Từ buret nhỏ từ từ dung dịch AgNO₃ 0.01M lắc mạnh đến khi bề mặt kết tủa chuyển sang màu hồng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

3. Xác định nồng độ Br⁻ theo phương pháp Volhard :

a. Nguyên tắc :

Kết tủa Br⁻ dưới dạng AgBr bằng một lượng dư chính xác AgNO₃ 0.01M khi có mặt muối Fe³⁺.

Phản ứng chuẩn độ :



Phản ứng chỉ thị :



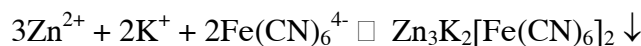
b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch cho vào bình tam giác, thêm 2 ml HNO₃ 6N. Từ buret thêm chính xác 1 lượng AgNO₃ đã biết nồng độ tới khi không còn kết tủa nữa, thêm 5 ml AgNO₃ nữa, 10 giọt chỉ thị phen sắt III bão hòa. Từ buret nhỏ từng giọt SCN⁻ có nồng độ đã biết xuống, lắc đều tới khi dung dịch đổi màu. Ghi số ml SCN⁻ đã dùng làm 3 lần, lấy kết quả trung bình .

4. Xác định nồng độ K₄[Fe(CN)₆] theo ZnSO₄.7H₂O:

a. Nguyên tắc :

Phản ứng chuẩn độ :



Phản ứng chỉ thị :

Do kết tủa Zn₃K₂[Fe(CN)₆]₂ rất ít tan nên nồng độ Fe(CN)₆⁴⁻ trước ĐTD rất nhỏ, làm cho cặp ferri / ferro có thế cao vọt, vượt quá E_{ln}^o = +0,76 V của diphenylamin.

$$\begin{aligned} E &= E^o_{\text{ferri/ferro}} + 0.059 \lg \frac{[\text{ferri}]}{[\text{ferro}]} \\ &= +0.36 + 0.059 \lg \frac{[\text{ferri}]}{[\text{ferro}]} \end{aligned}$$

Vì vậy dung dịch có màu chàm tím của diphenylamin benzidin.

Sau ĐTD, nồng độ ferro tăng đột ngột làm cho thế E_{ferri/ferro} giảm đột ngột, thấp hơn +0,76V. Vì vậy diphenylamin benzidin chuyển về dạng không màu.

Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Zn²⁺ 0,05M vào bình tam giác. Thêm 20 giọt H₂SO₄ đặc, 3 ml (NH₄)₂SO₄ 10% + 2 giọt chỉ thị diphenylamin 1% + 1 ml dung dịch K₃[Fe(CN)₆] 1%, chuẩn độ bằng dung dịch K₄[Fe(CN)₆] tới khi dung dịch chuyển từ màu chàm tím sang màu xanh lá cây nhạt, vừa chuẩn độ vừa lắc thật mạnh dung dịch (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

5. Phân tích mẫu: Xác định hàm lượng phần trăm Cl trong muối ăn (theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm).

III. Câu hỏi:

1. Nêu các điều kiện cần thiết để một phản ứng kết tủa có thể dùng được trong phân tích thể tích.
2. Phương pháp Mohr, Fajans và Volhard dùng để xác định những ion nào. Nêu các điều kiện để thực hiện các phương pháp trên.
3. Vai trò của NaHCO₃ trong phép xác định Cl⁻ theo phương pháp Mohr và Fajans. Thêm 2 ml HNO₃ 6N khi thực hiện phương pháp Volhard để làm gì ?

4. Giải thích cơ chế đổi màu của chất chỉ thị diphenylamin trong phép định lượng kẽm bằng phương pháp làm kết tủa với $K_4[Fe(CN)_6]$.
5. Tính nồng độ đương lượng của các chất trong các bài thực tập.
6. Xác định hàm lượng phần trăm NaCl trong mẫu phòng thí nghiệm.

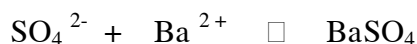
Bài 7. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

I. Thực hành:

1. Xác định SO_4^{2-} trong $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ dưới dạng cân $BaSO_4$:

a. Nguyên tắc:

Hòa tan mẫu sulfat trong nước cất. Tiến hành kết tủa sulfat dưới dạng $BaSO_4$ trong môi trường acid, đun nóng, thêm từng giọt dung dịch $BaCl_2$ loãng đến kết tủa hoàn toàn. Phản ứng kết tủa:



cho dư

$BaSO_4$ là kết tủa tinh thể trắng, được làm muối để kết tủa trở nên tinh khiết và dễ lọc. Lọc gạn và rửa gạn trên giấy lọc mịn (băng xanh). Nung đến khối lượng không đổi ở $900^\circ C$.

Các sai số hệ thống cần lưu ý loại bỏ:

- Cần kết tủa trong môi trường acid để tránh sự kết tủa của muối ít tan khác của Ba^{2+} như $BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$. Tuy nhiên nếu quá nhiều acid mạnh thì có thể làm tan rõ rệt $BaSO_4$ để tạo thành $Ba(HSO_4)_2$ tan (sai số âm).

- Cần làm muối kết tủa để loại trừ sự cộng kết các sulfat kim loại (Fe^{3+} , Mg^{2+} ...). Chúng có phân tử lượng thấp hơn $BaSO_4$, làm thấp kết quả xác định. Sự cộng kết muối NH_4^+ cũng làm thấp kết quả xác định (sai số âm)

- Sự có mặt Cr^{3+} làm cho kết tủa $BaSO_4$ kém hoàn toàn vì Cr^{3+} tạo được phức sulfat tan làm giảm thấp kết quả xác định (sai số âm)

- Sự cộng kết các anion Cl^- , NO_3^- , ClO_3^- trên tủa $BaSO_4$ có tác dụng làm cao kết quả xác định (sai số dương).

- Khi nung kết tủa $BaSO_4$ quá nhanh (không dư Oxy để đốt cháy giấy lọc) có thể xảy ra phản ứng khử $BaSO_4$ bởi cacbon của giấy lọc (sai số âm)



b. Cách tiến hành:

- Cân khoảng 0,3 – 0,4 g mẫu cho vào cốc cỡ 250 ml. Hòa tan trong khoảng 50 ml nước cất và thêm 2 ml HCl 2N. Nếu thấy có cặn không tan thì đem lọc trên giấy lọc băng đỏ hoặc trắng. Rửa giấy lọc và thu hồi nước lọc lần nước rửa, thêm nước cất thành khoảng 100 ml. Đun nóng tới $60 - 70^\circ C$. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1% vừa nhỏ vừa khuấy đều bằng đũa thủy tinh đầu bịt cao su. Khi cho tiếp mà không thấy kết tủa thêm, thì căn cứ vào số mL đã dùng trên buret, cho thêm dư khoảng 50% nữa để sự kết tủa $BaSO_4$ được hoàn toàn. Khuấy đều dung dịch một lần nữa và đặt cốc vào bình cách thủy để làm muối từ 1 đến 2 giờ (nếu có điều kiện thì để cách đêm).

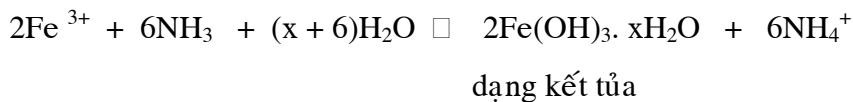
- Lọc gạn kết tủa trên giấy lọc mịn không tàn (băng xanh) rửa gạn kết tủa 3 lần bằng nước cất đun nóng và sau cùng chuyển định lượng toàn bộ kết tủa trong cốc lên giấy lọc. Lượng vết kết tủa bám vào thành cốc thì lấy ra bằng cách dùng một mẫu giấy lọc nhỏ không tàn lau mặt trong của thành cốc, mẫu giấy lọc này đem gộp vào giấy lọc trên phễu. Cũng có thể dùng đũa thủy tinh đầu bịt cao su để lấy ra vết kết tủa bám vào thành cốc, sau đó lau sạch đầu đũa này vào giấy lọc đã dùng để kết tủa.

- Gói giấy lọc và có kết tủa theo chỉ dẫn của cán bộ phụ trách rồi đặt vào chén sứ có đánh số và được đun nóng trước ở 90⁰C đến khối lượng không đổi và đã cân chính xác khối lượng m₁ (g). Đặt chén mới đầu ở phần ngoài lò nung để tro hóa hoàn toàn sau đó đẩy chén nung vào sâu trong lò, đóng cửa lò lại. Nung ở 900⁰C đến khối lượng không đổi. Coi là đạt khi hai lần cân liên tiếp sai nhau dưới 0,2 mg. Cân khối lượng m₂ trên đúng chiếc cân đã dùng để cân m₁. Tính % SO₄²⁻ trong mẫu.

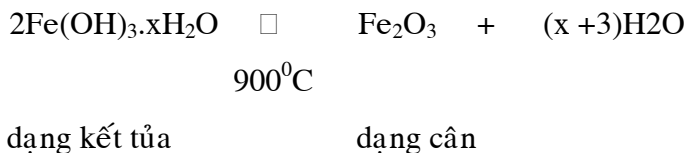
2. Xác định Fe³⁺ trong phèn sắt dưới dạng cân Fe₂O₃:

a. Nguyên tắc:

Dùng NH₃ đặc để kết tủa nhanh chóng Fe³⁺ dưới dạng hydroxyd trong dung dịch nóng:



Dạng kết tủa thuộc dạng vô định hình (sol) nên cần nhanh chóng đem lọc và rửa, không làm muối. Nung kết tủa để chuyển thành Fe₂O₃:



Các sai số hệ thống cần lưu ý loại bỏ:

- Cần kết tủa từ dung dịch NH₃ đặc, dung dịch Fe³⁺ đặc và nóng để kết tủa vô định hình nhanh chóng đông tụ thành khối tách ra khỏi tương lỏng, giảm cộng kết (sai số dương).

- Lọc gạn lấy kết tủa bằng giấy lọc không tàn, mịn trung bình (băng trắng hoặc băng đỏ) để chảy nhanh, giảm cộng kết (sai số dương).

- Dung dịch rửa cần phải nóng và có thêm chất điện ly mạnh để phân hủy ở nhiệt độ cao. Chất điện ly có tác dụng ngăn chặn quá trình pepti hóa kết tủa đông tụ (sai số âm).

- Cần nung kết tủa có đủ oxy, tăng nhiệt độ từ từ lên tới 9000 – 10000C để ngăn ngừa sự khử một phần Fe³⁺ Fe²⁺ tạo ra Fe₃O₄ (kiểm tra bằng nam châm). Nếu thấy còn lẫn Fe₃O₄ thì tẩm vài giọt HNO₃ đặc, dùng đũa thủy tinh đâm nhỏ thành bột mịn, lau đũa thủy tinh bằng mẫu giấy lọc không tàn và tiếp tục nung đến khối lượng không đổi (sai số âm).

Nếu dung dịch chỉ có muối Fe^{3+} (không lẫn Fe^{2+}) thì khi cho dư NH_3 phải thu được kết tủa màu đỏ, nếu thấy màu đen hoặc gần như đen thì chứng tỏ đã lẫn Fe^{2+} . Tốt hơn là bỏ đi làm lại, hoặc trước khi nung thì tẩm HNO_3 đặc để oxy hoá

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (sai số âm).

- Dung dịch NH_3 đặc để lâu trong bình thủy tinh thường có lẫn một phần oxid silicnen trước khi dùng phải lọc (sai số dương).

- Vì kết tủa $Fe(OH)_3.xH_2O$ rất ít tan nên có thể rửa bằng NH_4NO_3 nhiều lần cho đến khi hết ion Cl^- (dùng $AgNO_3$ thử). Lưu ý acid hoá nước rửa bằng vài giọt HNO_3 rồi mới nhỏ $AgNO_3$ (sai số dương).

b. Cách tiến hành:

- Lấy cốc cỡ 100 ml cho vào 5 ml HCl đặc, 3 ml HNO_3 đặc. Đặt đĩa thủy tinh vào cốc, đậy bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng. Tráng đĩa thủy tinh, kính đồng hồ và thành trong của cốc bằng nước cất sao cho thể tích dung dịch trong cốc không vượt quá 20–30 ml.

- Khuấy liên tục và đổ nhanh 10 ml NH_3 đặc (loại 25%) phải thấy mùi NH_3 , tiếp tục khuấy và đổ vào đó 50 ml nước cất nóng. Tiếp tục đun 10 phút rồi bắt đầu lọc gạn lên giấy lọc băng trắng. Rửa bằng NH_4NO_3 2% đến khi hết ion Cl^- (1 giọt $AgNO_3$ 1% cho vào 5ml nước rửa đã acid hóa bằng HNO_3). Sau cùng chuyển định lượng toàn bộ kết tủa lên giấy lọc, dùng đĩa thủy tinh đầu bịt cao su và một mẫu giấy lọc không tàn lau sạch vết kết tủa còn bám trên thành cốc. Gói giấy lọc và chuyển sang chén sứ đã nung trước ở $900^\circ C$ và đã cân trước khối lượng m_1 (g). Nung từ từ ở $900^\circ C$ cho đến khi khối lượng m_2 (g) không đổi. Kiểm tra sự có mặt của oxyd sắt từ bằng nam châm.

Tính số gam sắt có trong mẫu.

3. Phân tích mẫu: Xác định nồng độ Fe^{3+} trong mẫu phòng thí nghiệm (theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm).

II. Câu hỏi:

1. Nêu tác dụng của sự làm muối kết tủa $BaSO_4$, nếu kéo dài có hại không ?
2. Nếu sơ ý để cho một phần $BaSO_4$ biến thành BaS thì xử lý như thế nào ?
3. Từ các điều kiện cụ thể của việc xác định Fe^{3+} hãy nêu các quy tắc chung nhất để thu được một kết tủa vô định hình tinh khiết và dễ lọc.

Bài 8. PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON

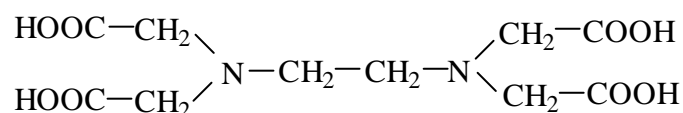
I. Tóm tắt lý thuyết:

1. Nguyên tắc:

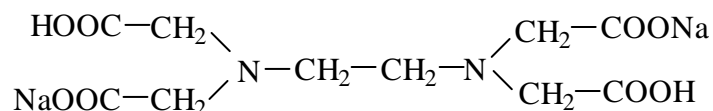
Các phương pháp chuẩn độ phức chất dựa trên phản ứng tạo phức của các chất. Có nhiều phương pháp chuẩn độ phức chất nhưng trong phân tích thể tích người ta thường dùng nhất là phương pháp Complexon.

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên khả năng tạo phức bền giữa ion kim loại cần xác định với các thuốc thử hữu cơ complexon. Các phản ứng này thỏa mãn các điều kiện của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Vì vậy phương pháp này rất phổ biến

Complexon là tên gọi chung của các dẫn xuất của các acid aminopolycarboxylic, có nhiều loại complexon nhưng trong phân tích thường dùng complexon III (còn gọi là EDTA) là acid EtylenDiaminTetraAcetic viết tắt H₄Y

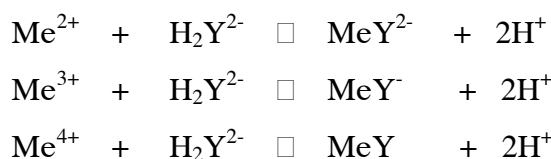


Nhưng do H₄Y ít tan trong nước nên trong thực tế người ta hay dùng muối dinatri của nó gọi là complexon III (còn gọi là Trilon B) viết tắt Na₂H₂Y



Trong phương pháp này cần phải sử dụng những chất chỉ thị màu kim loại để nhận ra điểm tương đương. Như vậy khi cho chỉ thị vào dung dịch cần phải phân tích thì ion kim loại cần xác định sẽ phản ứng với chỉ thị tạo thành một phức có màu. Khi chuẩn bằng H₂Y²⁻ thì thuốc thử này sẽ đẩy chỉ thị ra khỏi phức màu vừa tạo thành để tạo thành phức MeY²⁻ không màu bền hơn. Như vậy ở điểm cuối của phép chuẩn độ, chất chỉ thị màu kim loại ở dạng tự do sẽ được giải phóng ra. Vì vậy khi dung dịch chuyển từ màu của phức giữa chỉ thị với kim loại sang hẳn màu của chỉ thị tự do thì đó là thời điểm kết thúc chuẩn độ. Do đó điều kiện cần thiết cho việc chuẩn complexon trực tiếp là hằng số bền của phức giữa kim loại với H₂Y²⁻ phải lớn hơn độ bền của phức giữa kim loại với chỉ thị.

Dù các ion kim loại có hóa trị khác nhau nhưng 1 ion gam kim loại luôn luôn tương tác với 1 ion gam complexon III đồng thời giải phóng ra 2H⁺.



Cho nên đương lượng gam của kim loại và complexon đều bằng phân tử lượng của chúng chia cho 2.

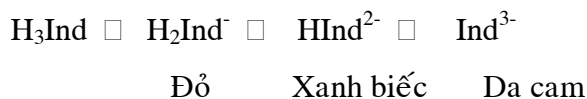
2. Các chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ complexon:

Để nhận ra điểm tương đương trong phương pháp complexon người ta hay dùng nhất là các chỉ thị màu kim loại, đó là những chất màu hữu cơ có khả năng tạo với ion kim loại phức có màu, và trong những điều kiện xác định màu của phức đó khác với màu của chất chỉ thị tự do.

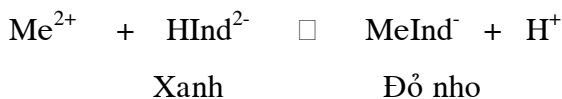
Các chất chỉ thị màu kim loại thường là những acid yếu hoặc baz yếu, vì vậy màu của chỉ thị cũng phụ thuộc vào pH của dung dịch. Do đó khi chuẩn một ion kim loại nào đó bằng phương pháp complexon cần chọn pH thích hợp để phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và complexon III xảy ra hoàn toàn và màu của chỉ thị tự do phải tương phản với màu của phức giữa nó với ion kim loại để dễ nhận ra điểm tương đương vì thế cần dùng những dung dịch đệm. Những chỉ thị thường dùng gồm:

a. Eriocrom T đen

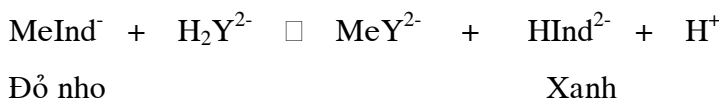
(ETOO hoặc NET) là một đa acid yếu ký hiệu là H₃Ind. Trong dung dịch nước nó phân ly và có màu thay đổi theo pH



Trong khoảng pH từ 7 ÷ 11 chỉ thị này tồn tại ở dạng HInd²⁻ có màu xanh còn phức của các ion kim loại với chỉ thị có màu đỏ (sự chuyển màu đỏ- xanh hoặc xanh - đỏ là tương phản) vì vậy khi dùng chỉ thị này người ta hay tiến hành ở môi trường pH = 10. Ở pH này chỉ thị (HInd²⁻) sẽ tạo với ion kim loại phức có màu đỏ nho



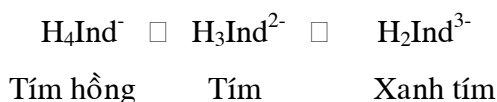
Khi chuẩn bằng complexon III phức MeInd⁻ bị phá vì ion kim loại kết hợp với complexon III tạo thành 1 phức bền hơn còn HInd²⁻ được giải phóng ra và tích lũy lại trong dung dịch làm cho dung dịch có màu xanh



Vậy kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh biếc, để duy trì pH từ 8 ÷ 10 người ta thường dùng hệ đệm NH₄OH - NH₄Cl

b. Murexit:

Thường viết tắt là H₄Ind⁻ trong nước nó phân ly như sau:



Khi pH < 9: chỉ thị có màu tím

pH > 9: chỉ thị có màu xanh tím

Tùy theo những kim loại khác nhau mà phức tạo thành giữa chỉ thị này với ion kim loại sẽ có màu khác nhau, chẳng hạn chỉ thị này sẽ tạo với Ca^{2+} một phức có màu đỏ, với Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} sẽ tạo phức có màu vàng. Vì vậy để tạo sự chuyển màu tương phản thì khi chuẩn Ca^{2+} bằng complexon III với chỉ thị murexit nên tiến hành ở môi trường pH > 9 thì sẽ kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ đỏ sang xanh tím, đôi khi tiến hành ở những pH = 9 sẽ chuyển từ màu đỏ sang tím. Khi chuẩn Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} thì tiến hành ở môi trường pH < 9 (cụ thể từ 7 ÷ 8) thì kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ vàng sang tím.

c. Xylenol cam :

Viết tắt là H_6Ind



Cam Vàng Vàng Vàng Đỏ tím Tím Chàm

Ở pH từ 1 đến 6 chất chỉ thị có màu vàng. Hầu hết phức của kim loại với chỉ thị này có màu đỏ hoặc tím. Vì vậy phép chuẩn độ complexon với chỉ thị này thường được tiến hành ở pH trong khoảng từ 1 đến 6.

d. PAN:

Viết tắt là H_2Ind^+

Trong khoảng pH khá rộng (từ 1 đến 6) chất chỉ thị tự do có màu vàng trong khi đó phức của kim loại với chỉ thị có màu đỏ hoặc hồng. Vì vậy phép chuẩn độ complexon với chỉ thị này thường được tiến hành ở pH trong khoảng từ 1 đến 6.

e. PAR:

Viết tắt là H_3Ind^+

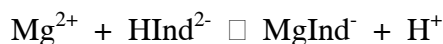
Trong khoảng pH khá rộng (từ 1 đến 11,5) chất chỉ thị tự do có màu vàng trong khi đó phức của kim loại với chỉ thị có màu đỏ hoặc đỏ nho.

II. Thực hành:

1. Xác định nồng độ Mg^{2+} :

a. Nguyên tắc :

Dùng dung dịch complexon III có nồng độ chính xác chuẩn độ dung dịch Mg^{2+} ở pH = 10, dùng eriocrom T đen làm chỉ thị :



đỏ nho

xanh

b. Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Mg^{2+} cần xác định vào bình nón 250 ml. Thêm vào đó 1,5 ml dung dịch đệm $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$, 1 hạt đậu chỉ thị Eriocrom T đen (theo tỉ lệ $\text{NaCl} : \text{Eriocrom T đen}$ là 100:1). Lắc đều dung dịch có màu đỏ nho. Từ

Người ta thường dùng phương pháp chuẩn ngược hoặc thay chì bằng complexon Zn hoặc Mg như sau:

Cách tiến hành:

- Chuẩn độ ngược :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Pb^{2+} cần xác định vào bình nón 250 ml. Thêm chính xác 1 lượng dư complexon III có nồng độ đã biết. Lắc đều, thêm 5 ml hỗn hợp đệm $NH_4Cl - NH_4OH$, 1 hạt đậu chất chỉ thị Eriocrom T đen trong $NaCl$. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch Zn^{2+} có nồng độ đã biết tới khi dung dịch chuyển từ màu xanh biếc đến đỏ nho. Ghi số ml dung dịch Zn^{2+} đã dùng (làm 3 lần rồi lấy kết quả trung bình).

- Chuẩn độ thay thế :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Zn^{2+} vào bình nón 250 ml và tiến hành chuẩn độ như bài 2 , ta được complexonat Zn. Lấy chính xác bằng pipet 10 ml dung dịch Pb^{2+} cần xác định vào bình nón đựng complexonat Zn (ZnY^{2-}) . Lắc kỹ , trong dung dịch sẽ xảy ra phản ứng :



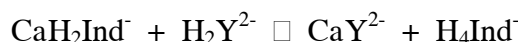
Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch complexon III xuống, lượng Zn^{2+} bị đẩy ra theo phản ứng trên tới khi dung dịch đổi màu từ đỏ nho sang xanh biếc. Từ đó suy ra lượng Pb^{2+} được xác định. Ghi số ml dung dịch complexon III đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

4. Xác định nồng độ Ca^{2+} :

a. Với chỉ thị Murexid:

Nguyên tắc :

Chuẩn độ Ca^{2+} bằng EDTA với chỉ thị Murexid ở $pH = 12$.



đỏ

tím hồng

Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Ca^{2+} cần định phân vào bình nón 250 ml pha loãng gấp đôi thể tích bằng nước cất, thêm 0,5 ml $NaOH$ 1N và 1 hạt đậu chỉ thị murexid trong $NaCl$ (1%). Dung dịch có màu đỏ. Từ buret nhỏ từng giọt dung dịch Complexon III có nồng độ xác định tới khi dung dịch chuyển từ đỏ sang tím. Ghi số ml dung dịch Complexon III đã dùng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

b. Với chỉ thị Fluorexon:

Nguyên tắc:

Chuẩn độ một thể tích chính xác Ca^{2+} bằng dung dịch ComplexonIII trong môi trường KOH có pH # 12 với chỉ thị Fluorexon.



phát huỳnh quang

không phát huỳnh quang

màu xanh lục

có màu hồng

Cách tiến hành:

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Ca^{2+} cần xác định cho vào bình tam giác 250 ml, thêm 0,5 ml KOH 1N, lắc đều, một hạt đậu chỉ thị Fluorexon 1%. Chuẩn độ bằng dung dịch ComplexonIII cho đến khi tắt màu huỳnh quang (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

5. Xác định nồng độ Cu^{2+} :

a. Với chỉ thị Murexid:

Nguyên tắc:

Chuẩn độ Cu^{2+} bằng dung dịch ComplexonIII với chỉ thị Murexid trong môi trường đệm amoniac có pH = 8.



cam

tím hồng

Cách tiến hành :

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch Cu^{2+} cần xác định vào bình nón 250 ml. Thêm 1 ml NH_4Cl 1M + 1 hạt đậu chỉ thị Murexid. Thêm từ từ từng giọt dung dịch NH_4OH 1M đến khi xuất hiện màu vàng . Sau đó chuẩn độ bằng dung dịch ComplexonIII đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang tím hồng (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

b. Với chỉ thị Xylenol cam: tương tự bài xác định nồng độ Zn^{2+} với chỉ thị Xylenol cam.

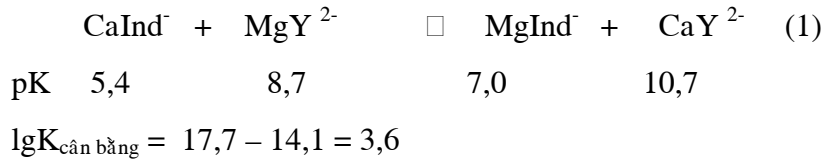
6. Xác định Ca^{2+} nồng độ thấp khi có thêm MgY^{2-} :

Nguyên tắc:

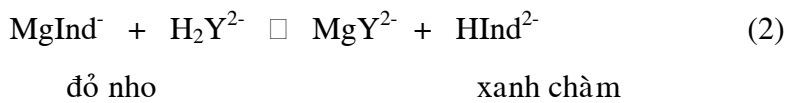
Khi nồng độ ban đầu C_0 của Ca^{2+} tương đối lớn ($> 0.001\text{M}$) ta có thể chuẩn độ Ca^{2+} bằng dung dịch Complexon III hoàn toàn tương tự như khi chuẩn độ Mg^{2+} : dùng đệm amoniac có pH = 10 và chỉ thị Eriocrom T đen.

Tuy nhiên, khi C_0 càng thấp ($< 0,001\text{M}$) thì sự chuyển màu của chỉ thị Eriocrom T đen càng xảy ra sớm hơn và điểm cuối chuẩn độ càng nằm ngoài khoảng bước nhảy. Đó là vì khi C_0 càng nhỏ thì khoảng bước nhảy pCa càng thu hẹp và điểm đầu của bước nhảy pCa càng cao lên, trong khi $\text{pCa}_{\text{cuối}}$ đối với chỉ thị Eriocrom T đen thì hầu như cố định nếu phản ứng chuẩn độ vẫn giữ nguyên điều kiện pH.

Tình trạng trên có thể khắc phục bằng cách khi chuẩn độ Ca^{2+} nồng độ thấp ta cho thêm một lượng nhất định MgY^{2-} , khi đó, ở trước điểm tương đương của phép chuẩn độ Ca^{2+} ta quan sát thấy sự phá hủy CaInd^- (màu hồng nhạt) để tạo thành phức MgInd^- bền hơn (màu đỏ nho mạnh). Sự tạo thành MgInd^- được giải thích bằng sự chuyển dịch đáng kể của cân bằng phản ứng sau:



Sau điểm tương đương của phép chuẩn độ Ca^{2+} , khi Ca^{2+} đã chuẩn độ hết, thì với một giọt ComplexonIII dư lập tức xảy ra phản ứng chỉ thị sau:



Vậy lượng MgY^{2-} bị mất đi trong phản ứng (1) (trước điểm tương đương) lại được hoàn trả lại trong phản ứng (2) (sau điểm tương đương).

Cách tiến hành:

- Điều chế MgY^{2-} ngay trong dung dịch chuẩn độ.

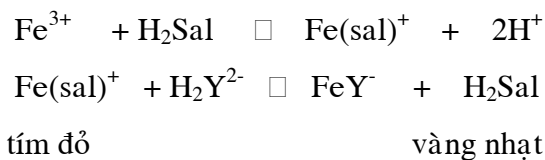
Lấy 2 ml dung dịch Mg^{2+} (# 0,001M) cho vào bình tam giác 250 ml, thêm 10 ml đệm amoniac pH = 10, một hạt đậu chỉ thị Eriocrom T đen, lắc đều dung dịch. Chuẩn độ bằng dung dịch ComplexonIII 0,001M đến chuyển màu rõ rệt từ đỏ nho sang xanh chàm. Ghi thể tích V_1 . Tuyệt đối không cho dư dung dịch ComplexonIII

Nạp thêm dung dịch ComplexonIII đến vạch không của buret . Thêm 10 ml dung dịch chứa Ca^{2+} (có nồng độ từ 0,0001 đến 0,001M) vào bình tam giác vừa điều chế MgY^{2-} . Màu lập tức biến trở lại đỏ nho; chuẩn độ cho tới khi chuyển sang màu xanh biếc, ghi thể tích V_2 đã cho tiêu tốn cho chuẩn độ Ca^{2+} (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình của V_1 và V_2) .

7. Xác định nồng độ Fe^{3+} với chỉ thị acid sulfosalicylic:

Nguyên tắc:

Dùng dung dịch ComplexonIII xác định Fe^{3+} trong môi trường có pH = 2 với acid sulfosalicylic làm chỉ thị.



Cách tiến hành:

Dùng pipet lấy 10 mL dung dịch Fe^{3+} cần xác định cho vào bình nón 250 mL, thêm 4 giọt acid sulfosalicylic 25%. Nếu dung dịch không có màu tím thì thêm từng giọt CH_3COOH tới xuất hiện màu tím đỏ. Đun nóng đến 70°C , rồi từ buret nhỏ

từng giọt dung dịch ComplexonIII, lắc đều đến mất màu tím đỏ của dung dịch (làm 3 lần, lấy kết quả trung bình).

8. Phân tích mẫu: Xác định số gam Ca^{2+} ; số gam Mg^{2+} trong một lít dung dịch mẫu ban đầu (theo hướng dẫn của phòng thí nghiệm).

III. Câu hỏi:

1. Thế nào là phương pháp chuẩn độ trực tiếp, chuẩn độ ngược, chuẩn độ thay thế. Nêu ví dụ minh họa. Giải thích cơ chế đổi màu, lập công thức tính nồng độ đương lượng của các dung dịch trong các ví dụ minh họa.
2. Giải thích cơ chế đổi màu khi chuẩn độ ion Mg^{2+} bằng dung dịch Complexon III dùng Eriocrom T đen làm chỉ thị.

Tại sao phải dùng hỗn hợp đệm amoniac- amoni trong phép chuẩn độ trên ?
3. Tại sao chỉ thị Eriocrom T đen chỉ dùng cho phép chuẩn độ Complexon trong khoảng pH từ 7 đến 11 ?
4. Giải thích cơ chế đổi màu của các chỉ thị (Murexid, Fluorescein, Xylenol cam) trong các bài thí nghiệm.
5. Tính nồng độ đương lượng của các chất trong bài thực tập.
6. Tính số gam canxi và số gam magie trong một lít dung dịch mẫu phòng thí nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1- PGS Cù Thành Long, GVC Vũ đức Vinh. Hướng dẫn thực hành phân tích định lượng bằng các phương pháp hóa học kết hợp với phương pháp xử lý thống kê hiện đại. Tủ sách trường đại học khoa học tự nhiên t/p Hồ Chí Minh, 1998.
- 2- Nguyễn Thạc Cát, Từ Vọng Nghi, Đào hữu Vinh. Cơ sở lý thuyết hóa học phân tích, NXB Giáo Dục 1996.
- 3- Lê Xuân Mai, Nguyễn Bạch Tuyết. Giáo trình phân tích định lượng. Tủ sách trường đại học bách khoa t/p Hồ Chí Minh, 1996.
- 4- A.P. Creskov. Cơ sở hóa học phân tích tập 2. NXBĐH & THCN Hà nội, 1990.
- 5- Nguyễn Tinh Dung. Hóa học phân tích (Phần III). NXB Giáo dục, Hà nội, 2000.
- 6- H. A. Latine. Phân tích hóa học tập 2, NXB khoa học và kỹ thuật Hà nội, 1976.
- 7- Daniel C. Harris- Quantitative chemical analysis. W. H. Freeman and Company- NewYork- 1995
- 8- David Harvey - Modern Analytical chemistry, the McGraw- Hill Companies, Inc- Singapore- 2000.